

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-327138

(43)Date of publication of application : 15.11.2002

(51)Int.Cl.

G09D 11/00

B41J 2/01

B41M 5/00

C09C 3/10

(21)Application number : 2001-134284

(71)Applicant : SEIKO EPSON CORP

(22)Date of filing : 01.05.2001

(72)Inventor : YATAKE MASAHIRO
MIYABAYASHI TOSHIYUKI

(54) INK SET FOR INK JET RECORDING AND METHOD FOR INK JET RECORDING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ink for ink jet recording, printable to any media such as plain paper, mat coated paper and gloss paper, free from color mixing trouble, enabling the printing with sufficient color development and having excellent ejection stability, storage stability, water resistance, gas resistance and light resistance and provide an ink jet recording apparatus.

SOLUTION: The ink set for ink jet recording is provided with at least a black ink and an ink other than black color, provided that pigments are used as the coloring materials of the inks, the coloring material of the black ink is carbon black and/or pigment dispersed in water in the absence of a dispersing agent and encapsulated with a polymer, the coloring material of the ink other than black color is a pigment encapsulated with a polymer and the ionicity of the coloring material for the black ink is different from that of the coloring material for the ink other than black color. The method for the ink jet recording is characterized, in the case of using a black ink dispersed in the absence of a dispersing agent, by the use of mainly the black ink when the printing medium is a plain paper and mainly a composite black color developed by the inks other than black color when the medium is a gloss paper or mat coated paper.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In the ink set for ink jet record which comes to have black ink and ink other than black at least Use a pigment for color material and the coloring agent which included the carbon black and/or carbon black which were distributed without the dispersant by water by the polymer is used for this black ink. The ink set for ink jet record characterized by the ionicity of the coloring agent which uses a pigment for this black ink, using the coloring agent included by the polymer, and the coloring agent used for ink other than this black differing in ink other than this black.

[Claim 2] The ink set for ink jet record according to claim 1 characterized by for carbon black being able to distribute [said black ink] in water by the cationic radical, and ink other than said black enabling distribution of pigments other than this black by the anionic radical at water.

[Claim 3] The ink set for ink jet record according to claim 1 characterized by for carbon black being able to distribute [said black ink] in water by the anionic radical, and ink other than said black enabling distribution of pigments other than this black by the cationic radical at water.

[Claim 4] The ink set for ink jet record according to claim 2 or 3 said whose anionic radicals are a carboxyl group, a sulfonic group, a phosphate group, and/or a boric acid radical and said whose cationic radical is a quarternary-ammonium-salt radical.

[Claim 5] Each of said black ink and ink other than said black contains water at least. At least one side among said black ink and ink other than said black An acetylene glycol and/or an acetylene alcohol system surfactant, The diethylene-glycol monobutyl ether, the triethylene glycol monobutyl ether, The propylene glycol monobutyl ether, the dipropylene glycol monobutyl ether, The ink set for ink jet record according to claim 1 to 4 characterized by containing the matter which consists of one or more sorts chosen from the compound shown by 1 and 2-alkylene glycol and/or the formula (1) which may branch.

Formula (1)

[—izing 1] RO-(EP) n-MR: — the average in the repeat n:molecule of the alkyl group of carbon numbers 4-10, a cycloalkyl radical, a phenyl group, a phenyl alkyl group, a naphthyl group O: oxygen EP:ethyleneoxy radical, and/or a propyleneoxy radical — it is — a 1-30M:hydrogen atom, a sulfonate, phosphate, and/or borate [claim 6] The ink set for ink jet record according to claim 5 characterized by the addition of the compound shown by said acetylene glycol and/or acetylene alcohol system surface-active-agent, diethylene-glycol monobutyl ether, triethylene glycol monobutyl ether, propylene glycol monobutyl ether, dipropylene glycol monobutyl ether, 1, and 2-alkylene glycol and/or the formula (1) being 30% or less more than 0.5 % of the weight (shown "%" hereafter).

[Claim 7] The ink set for ink jet record according to claim 5 or 6 characterized by the addition of said acetylene glycol and/or an acetylene alcohol system surfactant being 0.1 - 5%.

[Claim 8] The ink set for ink jet record according to claim 5 to 7 characterized by coincidence coming to add one or more sorts chosen from the compound shown by said acetylene glycol and/or an acetylene alcohol system surface active agent and the diethylene-glycol monobutyl ether, the triethylene glycol monobutyl ether, the propylene glycol monobutyl ether, the dipropylene glycol monobutyl ether, 1 that may branch, 2-alkylene glycol, and/or the formula (1).

[Claim 9] The ink set for ink jet record according to claim 5 to 8 characterized by one or more sorts of additions chosen from the compound in which the addition of said acetylene glycol and/or an acetylene alcohol system surface active agent is 0.1 - 0.5%, and is shown by the diethylene-glycol monobutyl ether, the triethylene glycol monobutyl ether, the propylene glycol monobutyl ether, the dipropylene glycol

monobutyl ether, 1 that may branch, 2-alkylene glycol, and/or the formula (1) being 1% or more.

[Claim 10] The ink set for ink jet record according to claim 1 to 9 characterized by using as a principal component one or more sorts chosen from the group which the polymer which includes said pigment becomes from polyacrylic ester, a styrene-acrylic-acid copolymer, polystyrene, polyester, a polyamide, polyimide, a silicon-containing polymer, and a sulfur-containing polymer.

[Claim 11] The ink set for ink jet record according to claim 1 to 10 characterized by being created by the thing and/or phase inversion emulsification whose coloring agent which included said pigment by the polymer included this pigment with the copolymer of the dispersant and copolymeric monomer which have a polymerization nature machine at least.

[Claim 12] The coloring agent which included said pigment by the polymer is an ink set for ink jet record according to claim 1 to 11 characterized by carrying out an emulsion polymerization underwater using this dispersant, the monomer which can be copolymerized, and a polymerization initiator after distributing this pigment with the dispersant which has a polymerization nature machine.

[Claim 13] The ink set for ink jet record according to claim 5 to 12 characterized by being said 1 which may branch, 1 to which carbon numbers 4-10 may branch [2-alkylene glycol], and 2-alkylene glycol, and an addition being 10% or less.

[Claim 14] The ink set for ink jet record according to claim 5 to 13 characterized by being said 1 which may branch, 1 to which 2-alkylene glycol may branch, 2-pentanediol and/or 1 which may branch, and 2-hexandiol.

[Claim 15] The ink set for ink jet record according to claim 5 to 14 characterized by for the addition of said acetylene glycol and/or an acetylene alcohol system surfactant being 0.1% or more, and the ratios (what only indicated to be a ratio below showing the weight ratio of an addition) of an addition with said 1 which may branch, and 2-alkylene glycol being 1:0 - 1:10.

[Claim 16] The ink set for ink jet record according to claim 5 to 15 characterized by including said propylene glycol monobutyl ether and/or the dipropylene glycol monobutyl ether 10% or less.

[Claim 17] The ink set for ink jet record according to claim 5 to 16 characterized by the ratios of said acetylene glycol and/or an acetylene alcohol system surface active agent, the propylene glycol monobutyl ether, and/or the dipropylene glycol monobutyl ether being 1:0 - 1:10.

[Claim 18] The ink set for ink jet record according to claim 5 to 17 characterized by including said diethylene-glycol monobutyl ether and/or the triethylene glycol monobutyl ether 20% or less.

[Claim 19] The ink set for ink jet record according to claim 5 to 18 characterized by for the addition of said acetylene glycol and/or an acetylene alcohol system surface active agent being 0.1% or more, and ratios with ethylene glycol monobutyl ether and/or the triethylene glycol monobutyl ether being 1:0 - 1:10.

[Claim 20] The ink set for ink jet record according to claim 5 to 19 characterized by including the compound shown by said formula (1) 10% or less.

[Claim 21] The ink set for ink jet record according to claim 5 to 20 characterized by ratios with the compound in which the addition of said acetylene glycol and/or an acetylene alcohol system surfactant is 0.1% or more, and is shown by the formula (1) being 1:0 - 1:10.

[Claim 22] The ink jet record approach that it is the ink jet record approach using the black ink distributed without said dispersant, and a medium is characterized by printing black mainly using this black ink at the time of a regular paper, and printing the black of composite black mainly using ink other than this black at the time of glossy paper and mat paper.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the ink set for ink jet record and the ink jet record approach of a high quality of printed character being obtained to a regular paper, mat paper, or glossy paper, and excelling in preservation stability.

[0002]

[Description of the Prior Art] Ink jet record is the approach of recording discharge, an alphabetic character, and a graphic form for ink on a recorded body surface as a globule from a detailed nozzle. An electrical signal is changed into a machine signal, using an electrostriction component as an ink jet recording method. How to breathe out intermittently the ink stored in the nozzle head part, and record an alphabetic character and a notation on a recorded body surface, The part very near a part for a discharge part is quickly heated for the ink stored in the nozzle head part, a bubble is generated, it breathes out intermittently by cubical expansion with the bubble, and the approach of recording an alphabetic character and a notation on a recorded body surface etc. is put in practical use.

[0003] Properties, like the color which adjoined each other in printing of multicolor systems, such as that the ink used for such ink jet record does not have a blot in printing to the paper which is the recorded body, that drying is good, that it is printable to homogeneity in various recorded body surfaces, and color printing, is not mixed are demanded. Moreover, even if it uses mat paper and glossy paper, the same property is demanded, and to be printable by using one printer for these media is demanded.

[0004] In conventional ink, many of ink especially using a pigment is mainly suppressing permeability, the wetting of ink to a paper front face is stopped, and examination which secures a quality of printed character is made and put in practical use by stopping an ink droplet near the paper front face.

[0005] However, the technical problem that the color which adjoined each other in printing of multicolor systems, such as color printing, will carry out color mixture occurs. In order to solve such a technical problem, to reduce bleeding etc. by preparing the solution of the poly allylamine independently and making it react, as it is in raising the permeability to the paper of ink in the case of the ink using a color, JP,07-266689,A, JP,08-267903,A, etc. is tried.

[0006] moreover, as an approach of covering the front face of a coloring matter with a macromolecule As ink used for an ink jet printer, as it is in JP,62-95366,A As it is in the approach and JP,1-170672,A using the microcapsule which connoted color ink As it is in the approach and JP,5-39447,A using the coloring matter which the solvent insoluble in water was made to dissolve or distribute coloring matter, and emulsified this underwater with the surfactant and which microencapsulated How to microencapsulate water and the endocyst object which made the water-soluble solvent list dissolve or distribute a sublimability disperse dye to at least one sort of polyester, and use it for recording ink, At JP,6-313141,A, the approach by the phase inversion emulsification reaction or the **** method is examined by the ink constituent which consists of a colored emulsion-polymerization particle and an aqueous ingredient, and JP,10-140065,A.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the thing using a color like before is inferior to a pigment in a water resisting property, lightfastness, or gas-proof nature. Furthermore, although a water resisting property, lightfastness, and preservation stability improve to some extent when the pigment distributed with the usual dispersant is used An acetylene glycol and/or an acetylene alcohol system surfactant which are used by this invention, The diethylene-glycol monobutyl ether, the

triethylene glycol monobutyl ether, The propylene glycol monobutyl ether, the dipropylene glycol monobutyl ether, If the matter which consists of one or more sorts chosen from the compound shown by 1 and 2-alkylene glycol and/or the formula (1) is used, long-term preservation stability will not be acquired. It had the technical problem that the remelting nature of ink is bad, and recording ink dried near the nozzle tip of a printer, and it became easy to get it blocked.

[0008] Moreover, by the approach by distribution by the usual dispersant, by the matter which consists of one or more sorts chosen from the compound shown by acetylene glycol and/or acetylene alcohol system surface active agent, diethylene-glycol monobutyl ether, triethylene glycol monobutyl ether, propylene glycol monobutyl ether, dipropylene glycol monobutyl ether, 1, and 2-alkylene glycol, and/or the formula (1), the adsorption-and-desorption reaction of a dispersant occurs, an addition is restricted, and sufficient quality of printed character is hard to be obtained. [which can be used by this invention] Moreover, the suspended matter of a dispersant remains into an ink system, and a dispersant will not fully contribute to pigment-content powder, but the pigment distributed with such a dispersant will separate from a pigment, and will become what has high viscosity. If viscosity becomes high, the addition of color material, such as a pigment, will especially be restricted and sufficient image quality will not be acquired in a regular paper.

[0009] Then, it solves such a technical problem, media, such as a regular paper, mat paper, and glossy paper, are not chosen, but it is hard to produce color mixture, and printing with sufficient coloring is possible for this invention, and the place made into the purpose has it in the place which offers the ink for ink jet record and the ink jet recording device which are further excellent in regurgitation stability, preservation stability, a water resisting property, gas-proof nature, and lightfastness.

[0010]

[Means for Solving the Problem] In the ink set for ink jet record whose ink set for ink jet record of this invention comes to have black ink and ink other than black at least The coloring agent which used the pigment for color material and included the carbon black and/or the pigment which were distributed without the dispersant by water by the polymer in the black ink, It is characterized by the ionicity of the coloring agent which uses a pigment for the black ink using the coloring agent included by the polymer, and the coloring agent used for ink other than the black differing in ink other than the black.

[0011] Moreover, the ink jet record approach of this invention is characterized by being mainly the black of the composite black in ink other than the black mainly using the black ink at the time of glossy paper and mat paper, when using the black ink distributed without said dispersant, and a medium is a regular paper.

[0012]

[Embodiment of the Invention] coloring **** with them — in view of properties, such as excelling in being things, that it is printable to homogeneity in all recorded body surfaces, color enhancement, scuff resistance, regurgitation stability, and preservation Tokiyasu quality, being demanded, it is based on the result examined wholeheartedly.

[there are few blots of printing in things and a regular paper with drying / of printing / sufficient / the ink for ink jet record by this invention / , and sufficient]

[0013] In the ink set for ink jet record whose ink set for ink jet record of this invention comes to have black ink and ink other than black at least The coloring agent which used the pigment for color material and included the carbon black and/or the pigment which were distributed without the dispersant by water by the polymer in the black ink, It is characterized by the ionicity of the coloring agent which uses a pigment for the black ink using the coloring agent included by the polymer, and the coloring agent used for ink other than the black differing in ink other than the black.

[0014] Moreover, carbon black can distribute [the above-mentioned black ink] in

water by the cationic radical, and it is characterized by ink other than the above-mentioned black enabling distribution of pigments other than the black by the anionic radical at water. Or it is reverse, and carbon black can distribute [the above-mentioned black ink] in water by the anionic radical, and it is characterized by the thing [that ink other than the above-mentioned black enables distribution of pigments other than the black by the cationic radical at water]. Thus, by differing in ionicity, the color mixture of black and colors other than black is reduced. Usually, the color mixture of black and colors other than black becomes a problem most. And the above-mentioned anionic radicals are a carboxyl group, a sulfonic group, a phosphate group, and/or a boric acid radical, and said cationic radical is a quarternary-ammonium-salt radical.

[0015] Moreover, the ink jet record approach of this invention is characterized by being mainly the black of the composite black in ink other than the black mainly using the black ink at the time of glossy paper and mat paper, when using the black ink distributed without said dispersant, and a medium is a regular paper.

[0016] Although the carbon black distributed without the above-mentioned dispersant by water usually has the depth of shade in the paper and scuff resistance can also be secured, in the exclusive paper like glossy paper or OHP paper, scuff resistance is not good. Therefore, it is desirable to use for a regular paper the carbon black mainly distributed without the dispersant by water. Moreover, when the above-mentioned pigment is created by the coloring agent and phase inversion emulsification which were included by the polymer, coloring and scuff resistance of glossy paper, OHP paper, etc. chiefly sufficient in a form can be obtained. However, usually black concentration in the paper is not the remainder. Moreover, in the ink distributed with a dispersant like before, since viscosity becomes high, an addition is restricted, and sufficient coloring is not obtained. Therefore, scuff resistance and color enhancement are realizable for coincidence by mainly using the composite black in ink other than the black at the time of glossy paper and OHP paper. It means that it is 50% or more which is being expressed as it is main here.

[0017] It is the coloring agent which included the carbon black and/or carbon black by which the above-mentioned black ink was distributed without the above-mentioned dispersant by water by the polymer. The coloring agent with which ink other than the above-mentioned black included the pigment by the polymer is used. All contain water at least. Among said black ink and ink other than said black at least one side An acetylene glycol and/or an acetylene alcohol system surfactant, The diethylene-glycol monobutyl ether, the triethylene glycol monobutyl ether, It is characterized by containing the matter which consists of one or more sorts chosen from the compound shown by the propylene glycol monobutyl ether, the dipropylene glycol monobutyl ether, 1 that may branch, 2-alkylene glycol, and/or the formula (1).

[0018] Here, although at least one side adds the above-mentioned compound, when not adding both, the color mixture of colors other than black and black cannot be reduced.

[0019] Although R is the alkyl group, the cycloalkyl radical, the phenyl group, phenyl alkyl group, and naphthyl group of carbon numbers 4-10 in a formula (1), permeability is not acquired for a carbon number or less by three. If a carbon number exceeds 10, molecular weight will become large, and the technical problem that the viscosity of a system tends to increase occurs. Moreover, when the front face of a nozzle is given a water-repellent finish using the head which makes ink breathe out especially using an electrostriction component, the regurgitation will tend to become unstable if 10 is exceeded. Therefore, although R is carbon numbers 4-10, it is 4-8 preferably. n is the average in a molecule and is 1-30. Since average molecular weight will become large if generating of a bubble increases, and it is hard coming to use it as ink for ink jet record and 30 is exceeded when n exceeds 30 and it is especially the repeat of

ethyleneoxy, considering an addition, the improvement effectiveness in a quality of printed character is low, and the evil of viscosity rising conversely comes out. M is a hydrogen atom, a sulfonate, phosphate, and/or borate, when enabling distribution of a pigment in water by the anionic radical, and when enabling distribution of a pigment by the cationic radical at water, it is a hydrogen atom and/or quaternary ammonium salt. The counter ion in the case of enabling distribution of a pigment in water by the anionic radical except a hydrogen atom Sodium, It can use as alkanolamine salts, such as alkali-metal salts, such as a potassium and a lithium, ammonium salt, triethanolamine, and tripropanolamine, etc. The counter ion in the case of enabling distribution of a pigment in water by the cationic radical A chlorine ion, Fluorine ion, bromine ion, iodine ion, sulfate ion, sulfite ion, Nitrate ion, nitrite ion, a hypochlorite, chlorous-acid ion, chloric-acid ion, There are perchloric acid ion, acetic-acid ion, propionic-acid ion, butanoic acid ion, benzoic-acid ion, phenylacetic-acid ion, cyclohexyl carboxylic-acid ion, benzenesulfonic acid ion, toluenesulfonic acid (alt.** Para, meta) ion, etc.

[0020] By using the matter which consists of one or more sorts chosen from the compound shown by an acetylene glycol and/or an acetylene alcohol system surface active agent, the diethylene-glycol monobutyl ether, the triethylene glycol monobutyl ether, the propylene glycol monobutyl ether, the dipropylene glycol monobutyl ether, 1 that may branch, 2-alkylene glycol, and/or the formula (1), a regular paper, the blot when using a form chiefly, and printing unevenness decrease, and a quality of printed character becomes good.

[0021] The addition of the compound shown by an acetylene glycol and/or an acetylene alcohol system surface active agent, the diethylene-glycol monobutyl ether, the triethylene glycol monobutyl ether, the propylene glycol monobutyl ether, the dipropylene glycol monobutyl ether, 1 that may branch, above-mentioned 2-alkylene glycol, and/or an above-mentioned formula (1) is characterized by being 30% or less 0.5% or more. At less than 0.5%, the effectiveness of permeability is low and a quality of printed character does not improve. If it exceeds 30%, even if it will be hard coming for a viscosity rise to use and will add more than it, there is no effectiveness of the improvement in a quality of printed character. It is 15% or less more than per % more preferably.

[0022] It is characterized by including an above-mentioned acetylene glycol and/or an above-mentioned acetylene alcohol system surfactant 5% or less. When it exceeds 5%, the effectiveness of a quality of printed character is leveling off, even if it adds, viscosity is hard coming to use, going up, ink becomes easy to adhere at the tip of a head, and printing turbulence-comes to be easy. A more desirable addition is 0.1 - 2%.

[0023] Moreover, it is characterized by adding to coincidence one or more sorts chosen from the compound shown at least by above-mentioned acetylene glycol and/or acetylene alcohol system surface-active-agent and the diethylene-glycol monobutyl ether, triethylene glycol monobutyl ether, propylene glycol monobutyl ether, dipropylene glycol monobutyl ether, 1, and 2-alkylene glycol and/or an above-mentioned formula (1). As for one or more sorts chosen from the compound shown by an acetylene glycol and/or an acetylene alcohol system surface active agent and the diethylene-glycol monobutyl ether, the triethylene glycol monobutyl ether, the propylene glycol monobutyl ether, the dipropylene glycol monobutyl ether, 1 that may branch, 2-alkylene glycol, and/or the formula (1), the quality of printed character of direction used for coincidence improves more.

[0024] When an above-mentioned acetylene glycol and/or an above-mentioned acetylene alcohol system surface active agent are 0.5% or less, one or more sorts chosen from the compound shown by the diethylene-glycol monobutyl ether, the triethylene glycol monobutyl ether, the propylene glycol monobutyl ether, the dipropylene glycol monobutyl ether, 1 that may branch, 2-alkylene glycol, and/or the

formula (1) are characterized by being 1% or more. An acetylene glycol and/or an acetylene alcohol system surfactant are little, and effective in raising permeability. Therefore, as for one or more sorts chosen from the compound in which it is shown by the diethylene-glycol monobutyl ether, the triethylene glycol monobutyl ether, the propylene glycol monobutyl ether, the dipropylene glycol monobutyl ether, 1 that may branch, 2-alkylene glycol, and/or the formula (1) at the time of 0.5% or less, it is desirable from a viewpoint of the improvement in a quality of printed character that it is 1% or more.

[0025] The polymer which includes the above-mentioned pigment is polyacrylic ester, a styrene-acrylic-acid copolymer, polystyrene, polyester, a polyamide, polyimide, and a silicon-containing polymer. It is characterized by using as a principal component one or more sorts chosen from the group which consists of a sulfur-containing polymer. The matter which consists of one or more sorts chosen from the compound shown by the acetylene glycol and/or acetylene alcohol system surface active agent which are used by this invention, the diethylene-glycol monobutyl ether, the triethylene glycol monobutyl ether, the propylene glycol monobutyl ether, the dipropylene glycol monobutyl ether, 1 that may branch, 2-alkylene glycol, and/or the formula (1) tends to produce the phenomenon in which printing is confused with the dispersant from which it was desorbed in order to cause the dispersant used for the usual dispersant distribution, and an adsorption-and-desorption reaction. However, since the polymer includes the coloring agent in stability if the above-mentioned polymer is used, it is desirable to a lifting in adsorption and desorption at that of a pile.

[0026] The coloring agent which included the above-mentioned pigment by the polymer is characterized by including this pigment and/or a color with the copolymer of the dispersant and copolymeric monomer which have a polymerization nature machine at least. Here, the dispersant which has a polymerization nature machine has a hydrophobic group, a hydrophilic group, and a polymerization nature machine at least, and a polymerization nature machine is an acryloyl radical, a methacryloyl radical, an allyl group, or a vinyl group, and turns into a chestnut roil radical, a methacryloyl radical, an allyl group, or a vinyl group the same [a copolymeric radical].

[0027] Since it is more desirable from a viewpoint of the stability of blinding or the regurgitation for particle size to have gathered comparatively as ink for ink jet record, as for the coloring agent which included the pigment by the polymer, being manufactured according to an emulsion polymerization is desirable. A polymer. Moreover, polyacrylic ester, a styrene-acrylic-acid copolymer, Since one or more sorts chosen from the group which consists of polystyrene, polyester, a polyamide, polyimide, a silicon-containing polymer, and a sulfur-containing polymer are used as a principal component. The acetylene glycol and/or acetylene alcohol system surfactant it is supposed that it may become a strong polymer and this invention is sufficient, Since it does not deform by addition of the matter which consists of glycol ether and/or 1 which may branch, and one or more sorts chosen from 2-alkylene glycol, either but is moreover easy to obtain a uniform particle size, it is desirable.

[0028] When using the above-mentioned pigment, the coloring agent which included the pigment by the polymer is characterized by carrying out an emulsion polymerization underwater using the monomer and polymerization initiator in which the dispersant and copolymerization are possible, after distributing the pigment with the dispersant which has a polymerization nature machine. The coloring agent which included the pigment by the polymer can be obtained by performing an emulsion polymerization underwater under existence of this dispersant, the monomer which can be copolymerized, and a polymerization initiator, after distributing a pigment with the dispersant which has a polymerization nature vinyl group, an allyl group, an acryloyl radical, or a methacryloyl radical.

[0029] Since an underwater emulsion polymerization can carry out distribution to

stability as the approach of a radical polymerization, it is desirable. In that case, one or more sorts chosen from a radical polymerization initiator and (meta) an acrylic monomer, an allyl compound system monomer, and styrene and the method of performing the emulsion polymerization which generates a radical with heating if needed in the system of reaction using an emulsifier, a chain transfer agent, a reaction halt agent, a catalyst, etc. are desirable.

[0030] It is 1 to which the above-mentioned may branch, 1 to which carbon numbers 4-10 may branch [2-alkylene glycol], and 2-alkylene glycol, and is characterized by an addition being 15% or less. The effectiveness of improvement in permeability has [three or less thing] a low carbon number in 1 which may branch, and 2-alkylene glycol. Since water solubility is low when a carbon number exceeds 15, for water-soluble ink like this invention, it will be hard to use it, and it will be necessary to introduce water-soluble radicals, such as structure which added ethyleneoxy, and a sulfonic group, a phosphate group. When a carbon number is four or more, the structure which introduced such a water-soluble radical is also available, and when it does so, a carbon number should just be 30 or less. And as for an addition, it is desirable that it is 15% or less. Since there will be no effectiveness of the improvement in a quality of printed character and viscosity will increase conversely even if permeability is also reaching the ceiling and it adds it more than it if it exceeds 15%, it is hard coming to use it.

[0031] And it is 1 to which the above-mentioned may branch, 1 to which 2-alkylene glycol may branch, 2-pentanediol (1, 2-PD) and/or 1 which may branch, and 2-hexandiol (1, 2-HD), and when the above-mentioned acetylene glycol and/or the addition of an acetylene alcohol system surfactant are 0.5% or more, it is characterized by ratios with 1 and 2-alkylene glycol to which the above-mentioned may branch being 1:0 - 1:10. It uses as it is as 1 which may branch, and 2-alkylene glycol, and 1 which may branch, 2-pentanediol and/or 1 which may branch, and 2-hexandiol have high effectiveness. 3 - 15% of 1 and 2-pentanediol which may branch is desirable. Since the effectiveness of improvement in permeability is low, and water solubility is low when a carbon number exceeds 15%, for water-soluble ink like this invention, it is hard to use less than 3% of thing. 0.5 - 10% of 1 and 2-hexandiol which may branch is desirable. Since the effectiveness of improvement in permeability is low, and water solubility is low when a carbon number exceeds 10, for water-soluble ink like this invention, it is hard to use less than 0.5% of thing. If between 1:0-1:10 has a desirable ratio with the 1 which may branch, and 2-alkylene glycol from a viewpoint of a quality of printed character when the above-mentioned acetylene glycol and/or the addition of an acetylene alcohol system surfactant are 0.5% or more, and 1 and 2-alkylene glycol which may branch exceeds 10 times of an acetylene glycol and/or an acetylene alcohol system surfactant, the improvement effectiveness of a quality of printed character is leveling off, and even if it adds more than it, effectiveness will be low and will produce the evil of a viscosity rise conversely.

[0032] It is characterized by the addition of the above-mentioned propylene glycol monobutyl ether (PGmBE) and/or the dipropylene glycol monobutyl ether (DPGmBE) being 10% or less. As need level of permeability, 10% or less of addition is desirable. When it exceeds 10%, the effectiveness of the improvement in a quality of printed character is leveling off, and the evil of a viscosity rise and addition of the dissolution assistant by water solubility being low are conversely needed. It is 0.5 - 5% more preferably.

[0033] moreover When the above-mentioned acetylene glycol and/or the addition of an acetylene alcohol system surfactant are 0.5% or more It is desirable from a viewpoint of a quality of printed character that ratios with the propylene glycol monobutyl ether of ***** and/or the dipropylene glycol monobutyl ether are 1:0 - 1:10. If the propylene glycol monobutyl ether and/or the dipropylene glycol monobutyl

ether exceed 10 times of an acetylene glycol and/or an acetylene alcohol system surfactant, even if the improvement effectiveness of a quality of printed character will be reaching the ceiling and it will add more than it. It turns up and the evil of a viscosity rise is produced.

[0034] It is characterized by including the above-mentioned diethylene-glycol monobutyl ether (DEGmBE) and/or the above-mentioned triethylene glycol monobutyl ether (TEGmBE) 20% or less. As need level of permeability, 20% or less of addition is desirable. If it exceeds 20%, the effectiveness of the improvement in a quality of printed character will be leveling off, and the evil of a viscosity rise will arise conversely. It is 0.5 – 10% more preferably.

[0035] Moreover, when the above-mentioned acetylene glycol and/or the addition of an acetylene alcohol system surface active agent are 0.5% or more, it is characterized by ratios with the diethylene-glycol monobutyl ether and/or the triethylene glycol monobutyl ether being 1:0 – 1:10. It is desirable from a viewpoint of a quality of printed character to add from 1:0 [0%], i.e., an addition, to 10 times of 1:10, i.e., an acetylene glycol, and/or an acetylene alcohol system surfactant. Although the diethylene-glycol monobutyl ether and/or the triethylene glycol monobutyl ether are useful to improvement in raising the solubility of the surfactant of an acetylene glycol and/or an acetylene alcohol system, and a quality of printed character, since those effectiveness is reaching the ceiling, it is hard coming to use them with the addition exceeding 10 times as an object for ink jets.

[0036] It is characterized by including the compound shown by the above-mentioned formula (1) 10% or less. As need level of permeability, 10% or less of addition is desirable. If it exceeds 10%, the effectiveness of the improvement in a quality of printed character will be leveling off, and the evil of a viscosity rise will arise conversely. It is 0.5 – 7% more preferably.

[0037] And when the above-mentioned acetylene glycol and/or the addition of an acetylene alcohol system surfactant are 0.5% or more, it is characterized by ratios with the compound shown by the formula (1) being 1:0 – 1:10. It is desirable from a viewpoint of a quality of printed character to add from 1:0 [0%], i.e., an addition, to 10 times of 1:10, i.e., an acetylene glycol, and/or an acetylene alcohol system surfactant. Although the compound shown by the formula (1) is useful to improvement in raising the solubility of the surfactant of an acetylene glycol and/or an acetylene alcohol system, and a quality of printed character, since those effectiveness is reaching the ceiling, it is hard coming to use it with the addition exceeding 10 times as an object for ink jets.

[0038] moreover, as a pigment which is the coloring agent of the above-mentioned ink for ink jet record. An organic pigment, an inorganic pigment, etc. are mentioned. As an object for black ink Carbon black (C. I. pigment black 7), such as furnace black, lamp black, acetylene black, and channel black. Or metals, such as a copper acid ghost, a ferric acid ghost (C. I. pigment black 11), and titanium oxide. Although organic pigments, such as aniline black (C. I. pigment black 1), are mentioned, the carbon black to which specific gravity cannot sediment easily underwater comparatively low as an object for ink jets is desirable. As an object for colors, furthermore, the C.I. pigment yellow 1 (fast yellow G), 3, 12 (Diarylide Yellow AAA), 13, 14, 17, 24, 34, 35, 37, 42 (Synthetic Ochre), 53, 55, 74, 81, 83 (Diarylide Yellow HR), 95, 97, 98, 100, 101, 104, 108, 109, 110, 117, 120, 128, 138, 153, the C.I. pigment red 1, 2, 3, 5, 17, and 22 (brilliant fast scarlet), 23, 31, 38, 48:2 (Permanent Red 2B (Ba)), 48:2 (Permanent Red 2B (calcium)) 48:3 (Permanent Red 2B (Sr)), 48:4 (Permanent Red 2B (Mn)), 49:1, 52:2, 53:1, 57:1 (brilliant carmine 6B), 60:1, 63:1, 63:2, 64:1, 81 (rhodamine 6G lake), 83, 88, 101 (red oxide), 104, 105, 106, 108 (cadmium red), 112, 114, 122 (Quinacridone Magenta), 123, 146, 149, 166, 168, 170, 172, 177, 178, 179, 185, 190, 193, 202, 209, 219, the C.I. pigment blues 1, 2, and 15 (copper phthalocyanine blue R), 15:1, 15:2, 15:3 (copper phthalocyanine blue G),

15:4, 15:6 (copper phthalocyanine blue E), 16, 17:1, 56, 60, 63, C.I. pigment Green 1, 4, 7, 8, 10, 17, 18, and 36, etc. can be used.

[0039] Although 0.5 – 30% of the addition of these coloring agents is desirable, further 1.0 – 12% is desirable. In the addition not more than this, it becomes impossible to secure printing concentration, structural viscosity arises in the increment in viscosity and viscosity property of ink in the addition beyond this, and it becomes the inclination for regurgitation stability to worsen.

[0040] Moreover, the grain size of a pigment has desirable 25 micrometers or less, and its pigment which consists still more preferably of a 0.01–0.15-micrometer particle the pigment which consists of a particle 1 micrometer or less more preferably is desirable from a viewpoint of regurgitation stability.

[0041] The ink for ink jet record in this invention may add various additives, such as a moisturizer, a dissolution assistant, an osmosis control agent, a viscosity controlling agent, pH regulator, a dissolution assistant, an antioxidant, an antifungal agent, corrosion inhibitor, and a metal ion trapping agent, for the purpose, such as stabilization regurgitation from reservation of the neglect stability, and an ink discharge head.

[0042] Hereafter, they are illustrated.

[0043] It is desirable to add the glycols which have water solubility in order to suppress desiccation in the front face of a nozzle of ink. As the example, ethylene glycol, a diethylene glycol, triethylene glycol, Propylene glycol, dipropylene glycol, tripropylene glycol, A with a molecular weight of 2000 or less polyethylene glycol, 1, 3-propylene glycol, There are an isopropanal pyrene glycol, an isobutylene glycol, 1, 4-butanediol, 1, 3-butanediol, 1, 5-pentanediol, 1, 6-hexandiol, a glycerol, meso erythritol, pentaerythritol, etc.

[0044] Moreover, in order to control drying and getting ink blocked with the front face of a nozzle in this invention, many kinds of saccharides can also be used. There are monosaccharide and polysaccharide and the alginic acid and its salt, the cyclodextrin, and the celluloses else [, such as a glucose, a mannose, a fructose, a ribose, a xylose, arabinose, a lactose, a galactose, aldonic acid, guru SHITOSU, a maltose, a cellobiose a sucrose, trehalose, and a maltotriose,] can be used. And 30% or less of the addition is good at 0.05% or more. When there is little effectiveness of recovering the blinding phenomenon of drying and getting ink blocked with less than 0.05% at the tip of a head and it exceeds 30%, the viscosity of ink rises and suitable printing becomes impossible. More desirable additions, such as the glucose of the monosaccharide which is a general saccharide, and polysaccharide, a mannose, a fructose, a ribose, a xylose, arabinose, a lactose, a galactose, aldonic acid, guru SHITOSU, a maltose, a cellobiose, a sucrose, trehalose, and a maltotriose, are 3 – 20%. It is necessary to make an alginic acid and its salt, cyclodextrin, and celluloses into the addition of extent to which the viscosity when making it ink does not become high too much.

[0045] In addition, have water and compatibility and the solubility of soluble low glycol ether with the water contained in ink and an ink component is raised. As what can be used in order to raise the permeability over the recorded body, for example, paper, furthermore or to prevent the blinding of a nozzle The alkyl alcohols of the carbon numbers 1–4, such as ethanol, a methanol, a butanol, propanol, and isopropanol, Ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, Ethylene glycol monobutyl ether, ethylene glycol monomethyl ether acetate, The diethylene-glycol monomethyl ether, diethylene glycol monoethyl ether, The diethylene-glycol mono—n-propyl ether, the ethylene glycol mono—iso-propyl ether, The diethylene-glycol mono—iso-propyl ether, ethylene glycol mono—n-butyl ether, Diethylene-glycol mono—n-butyl ether, triethylene glycol mono—n-butyl ether, Ethylene glycol mono—t-butyl ether, diethylene-glycol mono—t-butyl ether, 1-methyl-1-methoxybutanol, propylene glycol monomethyl ether, The propylene glycol monoethyl ether, propylene glycol

mono--t-butyl ether, The propylene glycol mono--n-propyl ether, the propylene glycol mono--iso-propyl ether, Dipropylene glycol monomethyl ether, the dipropylene glycol monoethyl ether, The dipropylene glycol mono--n-propyl ether, the dipropylene glycol mono--iso-propyl ether, Glycol ether, such as propylene glycol mono--n-butyl ether and dipropylene glycol mono--n-butyl ether There are a formamide, an acetamide, dimethyl sulfoxide, sorbitol, sorbitan, glyceryl monoacetate, diacetin, a triacetin, a sulfolane, etc., and these can be used, choosing them suitably.

[0046] Moreover, since permeability is further controlled in the ink which becomes this invention, it is also possible to add other surfactants. The surfactant to add has a desirable surfactant with sufficient compatibility with the ink system shown in this example, and what has it is good. [high permeability and stable in a surfactant,] As the example, an amphoteric surface active agent, a nonionic surface active agent, etc. are raised. As an amphoteric surface active agent, there are lauryldimethyl betaine aminoacetate, 2-alkyl-N-carboxymethyl-N-hydroxyethyl imidazolinium betaine, a palm-oil-fatty-acid amide propyl dimethylamino acetic-acid betaine, another polio KUCHIRUPORI aminoethyl glycine and imidazoline derivative, etc. As a nonionic surface active agent, the polyoxyethylene nonylphenyl ether, Polyoxyethylene octyl phenyl ether, polyoxyethylene dodecyl phenyl ether, Polyoxyethylene alkyl aryl ether, the polyoxyethylene oleyl ether, The polyoxyethylene lauryl ether, polyoxyethylene alkyl ether, Ether systems, such as polyoxyalkylene alkyl ether, polyoxyethylene oleic acid, Polyoxyethylene oleate, polyoxyethylene distearic acid ester, Sorbitan laurate, sorbitan monostearate, sorbitan monooleate, There are fluorine-containing detergents, such as ester systems, such as sorbitansesquiolate, polyoxyethylene monooleate, and polyoxyethylene stearate, other fluorine alkyl ester, and perfluoroalkyl carboxylate, etc.

[0047] As pH regulator, a dissolution assistant, or an anti-oxidant, moreover, diethanolamine, Amines and those conversion objects, such as triethanolamine, propanolamine, and a morpholine, Mineral, such as a potassium hydroxide, a sodium hydroxide, and a lithium hydroxide, Ammonium hydroxide, the 4th class ammonium hydroxide (tetramethylammonium etc.), Carbonic acid salts, other phosphate, such as potassium carbonate, a sodium carbonate, and a lithium carbonate, etc., Or ureas, such as a N-methyl-2-pyrrolidone, a urea, thiourea, and tetramethylurea Aloha, biurets, such as aloha shirt NETO, such as NETO and methyl aloha shirt NETO, biuret, dimethyl biuret, and tetramethyl biuret, have L-ascorbic acid, its salt, etc.

[0048] Furthermore, as a viscosity controlling agent, there are rosin, alginic acids, polyvinyl alcohol, hydroxypropylcellulose, a carboxymethyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, methyl cellulose, polyacrylate, a polyvinyl pyrrolidone, gum arabic starch, etc.

[0049] Moreover, many commercial items can be used as a reactive surface active agent monomer which can be used by this invention in creation of color ink. For example, the Aqualon HS series of first heavy-chemicals incorporated company (Aqualon HS-05, HS-10, HS-20, HS-1025), The Aqualon RN series (RN-10, RN-20, RN-30, RN-50, RN-2025), New frontier series (new frontier N-177E, S-510), The ADEKA rear soap SE series (SE-10N, SE-1025A, SE-1025N) of Asahi electrification incorporated company, ADEKA rear soap NE series (NE-10, NE-20, NE-30, NE-40), etc. are mentioned.

[0050] Moreover, in anion distribution, acrylate, such as acrylonitrile, butyl methacrylate, and butyl acrylate, acrylic acids, and allyl compounds are sufficient as the above-mentioned reactive surface active agent monomer and the monomer made to react. In cation distribution, there is N and N'-diamino ethyl methacrylate, N, and N'-diamino ethyl acrylate, N, and N'-diamino ethyl acrylamide, N, and N'-diamino ethyl METAKURU amide, N, and N'-diamino ethyl methacrylate, N, and N'-diamino propyl acrylamide, N, and N'-diamino ethyl methacrylamide etc. Although the polymerization

of these was carried out, the 4th class-ization can be performed using epichlorohydrin, benzyl chloride, a methyl chloride, a dimethyl sulfate, etc.

[0051] Furthermore, the distributed approach may use other distributed approaches, such as an approach by the bead mill, the sand mill, a roll mill, etc., besides ultrasonic distribution.

[0052] Moreover, the monomer and oligomer which have the acryloyl radical which has double association, a methacryloyl radical, a vinyl group, or an allyl group as matter which creates the coloring agent which included the pigment by the polymer can be used. For example, styrene, tetrahydrofurfuryl acrylate, butyl methacrylate, alpha, and (2, 3 or 4)-alkyl styrene, alpha, and (2, 3 or 4)-alkoxy styrene, 3, 4-dimethyl styrene, alpha-phenyl styrene, a divinylbenzene, Vinyl naphthalene, dimethylamino (meta) acrylate, dimethylaminoethyl (meta) acrylate, Dimethylaminopropyl acrylamide, N, and N-dimethylamino ethyl acrylate, Acryloyl morpholine, N, and N-dimethyl acrylamide, N-isopropyl acrylamide, N and N-diethyl acrylamide, methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, Propyl (meta) acrylate, ethylhexyl (meta) acrylate, In addition, alkyl (meta) acrylate, methoxy diethylene-glycol (meta) acrylate, The acrylate of the diethylene glycol of an ethoxy radical, a propoxy group, and a butoxy radical, or a polyethylene glycol (meta), Cyclohexyl (meta) acrylate, benzyl (meta) acrylate, Phenoxy ethyl (meta) acrylate, iso BONIRU (meta) acrylate, Hydroxyalkyl (meta) acrylate, other fluorine-containing ** chlorinated, Silicon-containing (meta) acrylate, acrylamide (meta), a maleic-acid amide, (Meta) the case (monochrome —) where the structure of cross linkage other than one organic functions, such as an acrylic acid, is introduced JI, Tori, a tetrapod, Pori ethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, 1, 4-butanediol, 1, 5-pentanediol, 1, 6-hexandiol, Acrylate, such as 1 and 8-octanediol and 1, and 10-Deccan diol (meta), TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, a glycerol (JI) Tori (meta) acrylate, bisphenol A, or the di(meth)acrylate of the ethylene oxide addition product of F, The compound which has acrylic radicals, such as neopentyl GURIKORUJI (meta) acrylate, pentaerythritol tetrapod (meta) acrylate, and dipentaerythritol hexa (meta) acrylate, and an methacrylic radical can be used.

[0053] Moreover, it can also create, adding these polymers so that one or more sorts chosen from the group which consists of polyacrylic ester, a styrene-acrylic-acid copolymer, polystyrene, polyester, a polyamide, polyimide, a silicon-containing polymer, and a sulfur-containing polymer may be used as a principal component.

[0054] Although a polymerization initiator can use the general initiator used for radical polymerizations other than potassium persulfate or ammonium persulfate, such as persulfuric acid hydrogen, azobisisobutyronitril, a benzoyl peroxide, peroxidation dibutyl, a peracetic acid, cumene hydroperoxide, t-butyl hydroxy peroxide, and PARAMEN tongue hydroxy peroxide, in the desirable mode of this invention, a water-soluble polymerization initiator is used preferably.

[0055] In this invention, a chain transfer agent can also be used by the emulsion polymerization. For example, n-dodecyl mercaptan, n octyl mercaptan, the dimethyl xantho gene disulfide that is xantho genes, diisobutyl xantho gene disulfide or a dipentene, an indene, 1, 4-cyclohexadiene, dihydrofuran, a xanthene, etc. are mentioned besides t-dodecyl mercaptan.

[0056] The carbon black which water was made to distribute without a dispersant can be created by oxidizing the front face of carbon black with an acid. Moreover, it is available as KYABO jet series of the ORIENT chemistry CW 1 and Cabot.

[0057] Usual carbon black is not distributed in the extent water which can be used for water color ink, if a hydrophilic radical remains as it is few also as for acid carbon or basic carbon. Therefore, distribution in water is attained by carrying out surface treatment. Therefore, there is the approach of oxidizing a front face by the hypochlorite, as it is in the approach of sulfonating a front face using sulfuric acids, such as a sulfuric acid, an oleum, or a sulfuric anhydride, the approach using a nitric

acid, or JP,8-3498,A, about carbon black etc.

[0058] Moreover, what encapsulated a pigment particle which is carried by JP,7-94634,B or JP,8-59715,A in this invention can also be used.

[0059]

[Example] Next, the gestalt of concrete operation is explained.

[0060] The coloring agent shown in this invention describes the case where a pigment is used. In the pigment 1 in an example and the example of a comparison, the phthalocyanine pigment and the pigment 3 used the dimethyl quinacridone pigment, and, as for the carbon black pigment and the pigment 2, the pigment 4 used the diketo pyrrolo pyrrole pigment. However, it is not limited to these but organic [many] and an inorganic pigment can be used. Each mean particle diameter is shown per nm (nano meter) in <>.

[0061] As carbon black which can be distributed without a dispersant in water, the KYABO jet 300 was used by the anionic radical. (black dispersion liquid 1: The carbon black which can be distributed without a dispersant in water used the KYABO jet IJX55 by anion) and the cationic radical. (Black dispersion liquid 2: Cation)

[0062] (It is creation of the polymer inclusion carbon black which can be distributed in water by the anionic radical) (black dispersion liquid 3: anion)

By the same approach as the example 1 indicated by JP,10-316909,A The Rahaeng C (product made from colon BIAN carbon) 5 section which is a carbon black pigment at an ultrasonic generating machine, an agitator, dropping equipment, a water cooling type reflux capacitor, and the reaction container equipped with the heat regulator (what is only indicated to be the section below shows the weight section), The three sections are added for ADEKA rear soap SE-10N by Asahi electrification incorporated company which is a polymerization nature surface active agent into the ion-exchange-water 80 section, and distributed processing is performed for a supersonic wave over 4 hours. Subsequently, the acrylonitrile 1.6 section and the potassium persulfate 0.05 section are added further, and a polymerization reaction is performed at 60 degrees C for 48 hours. The obtained solution is filtered by 0.4-micrometer membrane IRUTA, and a big and rough particle is removed.

[0063] Next, the ion-exchange-water 27 section and the sodium-lauryl-sulfate 0.05 section are added in a reaction container, and 0.5 ***** and 70 degrees C of nitrogen-gas-atmosphere mind are further held for a ***** potassium as the ion-exchange-water 100 section and a polymerization initiator. Subsequently, after dropping the mixed solution into which the styrene 15 section, the tetrahydrofurfuryl methacrylate 6 section, the butyl acrylate 45 section, and the t-dodecyl mercaptan 0.02 section were put after carrying out 3 section ON **** stirring of the ADEKA rear soap SE-10N, making it react, neutralizing by the sodium hydroxide and adjusting to pH9.5, it filters with a 0.3-micrometer filter and considers as the polymer inclusion pigment 1.

[0064] (It is creation of ink other than the black which can be distributed in water by the anionic radical) The dispersion liquid of pigments 2, 3, and 4 are obtained by the same technique as the above. As for the dispersion liquid of the pigment blue 15:3 (phthalocyanine pigment: Clariant make) (Singh dispersion liquid 1: anion) and a pigment 3, the dispersion liquid of a pigment 2 use the pigment yellow 180 (diketo pyrrolo pyrrole: Clariant make) (yellow dispersion liquid 1: anion), as for the dispersion liquid of the pigment red 122 (dimethyl quinacridone pigment: Clariant make) (Magenta dispersion liquid 1: anion) and a pigment 4.

[0065] As ink other than the black which can be distributed in water, the following approaches were used by the coloring agent which included the carbon black which can be distributed in water by the polymer by the cationic radical, and the cationic radical.

[0066] (It is creation of the polymer inclusion carbon black which can be distributed in

water by the cationic radical) (black dispersion liquid 4: cation)

The three sections are added for the Rahaeng C (product made from colon BIAN carbon) 5 section which is a carbon black pigment, and ADEKA rear soap SE-10N by Asahi electrification incorporated company which is a polymerization nature surface active agent to an ultrasonic generating machine, an agitator, dropping equipment, a water cooling type reflux capacitor, and the reaction container equipped with the heat regulator into the ion-exchange-water 80 section, and distributed processing is performed for a supersonic wave over 4 hours. Subsequently, the solution polymerization of the N and N'-dimethylamino aminoethyl methacrylate 16 section and the styrene 10 section is carried out independently, the potassium persulfate 0.05 section is further added using what was formed into 4 class by epichlorohydrin after the polymerization, and a polymerization reaction is performed at 60 degrees C for 48 hours. The obtained solution is filtered by 0.4-micrometer membrane IRUTA, and a big and rough particle is removed.

[0067] Next, the ion-exchange-water 27 section and the sodium-lauryl-sulfate 0.05 section are added in a reaction container, and 0.5 ***** and 70 degrees C of nitrogen-gas-atmosphere mind are further held for a ***** potassium as the ion-exchange-water 100 section and a polymerization initiator. Subsequently, after dropping the mixed solution into which the styrene 15 section, N, and N'-dimethylamino aminoethyl methacrylate 40 section and the t-dodecyl mercaptan 0.02 section were put after carrying out 3 section ON **** stirring of the ADEKA rear soap SE-10N, making it react, and forming 4 class by epichlorohydrin, and a propionic acid's neutralizing and adjusting to pH5.5, it filters with a 0.3-micrometer filter and considers as polymer inclusion pigment carbon black.

[0068] (It is creation of ink other than the black which can be distributed in water by the cationic radical) The dispersion liquid of pigments 2, 3, and 4 are obtained by the same technique as the above. As for the dispersion liquid of the pigment blue 15:3 (phthalocyanine pigment: Clariant make) (cyanogen dispersion liquid 2: cation) and a pigment 3, the dispersion liquid of a pigment 2 use the pigment yellow 180 (diketo pyrrolo pyrrole: Clariant make) (yellow dispersion liquid 2: cation), as for the dispersion liquid of the pigment red 202 (dimethyl quinacridone pigment: Clariant make) (Magenta dispersion liquid 2: cation) and a pigment 4.

[0069] (Example of preparation of ink) The presentation of the ink for ink jet record by this invention is shown concretely below. The addition of a coloring agent (polymer inclusion pigment) is shown as what converted the amount (solid content concentration) by weight. The pigment which () used, and <> show the particle size of a pigment per nm. In addition, in order to reduce [pro cheating-on-the-fare XL-2] the effect of the metal ion in an ink system for benzotriazol 0.001 to 0.05% 0.1 to 1% in the inside indicated to be water of the residue in this example for the corrosion prevention of an ink jet head member for the corrosion prevention of ink, what added 0.01 to 0.03% for EDTA to ion exchange water, respectively was used.

[0070]

<Black ink 1> Addition (%)

A coloring agent 1 (black dispersion liquid 1: anion) <105> 4.5 ORUFIN E1010 0.2 Glycerol 9.0 1,5-pentanediol 5.0 Triethanolamine 0.8 Water Residue ORUFIN E1010 (acetylene glycol system surfactant: Nissin Chemical Industry Co., Ltd. make)

[0071]

<Black ink 2> Coloring agent 1 (black dispersion liquid 2: cation) <90> 5.5 ORUFIN STG 0.1 Diethylene glycol 7.0 Thiodiglycol 3.5 1,6-hexanediol 5.0 Triethanolamine 1.0 Potassium hydroxide 0.1 Water residue ORUFIN STG (acetylene glycol system surfactant: Nissin Chemical Industry Co., Ltd. make)

[0072]

<Black ink 3> Coloring agent 2 (black dispersion liquid 3: anion) <85> 4.5 TEGmBE 5.0

DEGmBE 2.0 Dipropylene glycol 5.0 SAFI Norian 465 1.2 Triethanolamine 0.9 Water residue TEGmBE: Triethylene glycol monobutyl ether DEGmBE: Diethylene-glycol monobutyl ether SAFI Norian 465 (acetylene glycol system surfactant: product made from the Ayr products (U.S.))

[0073]

<Black ink 4> Coloring agent 4 (black dispersion liquid 1: anion) <80> 5.0 1, 2-hexane JIRU 3.0 TEGmBE 3.0 SAFI Norian 61 0.5 Tetra-CHIREN glycol 9.0 1, 5-pentanediol 2.0 Dimethyl-2-imidazolidinone 2.0 Sodium benzoate 0.1 Triethanolamine 0.7 Water Residue SAFI Norian 61 (acetylene-alcohol system surfactant: product made from the Ayr products (U.S.))

[0074]

<Cyanogen ink 1> Coloring agent 5 (cyanogen pigment 1: anion) <70> 3.0 1, 2-pentanediol 5.0 DPGmBE 2.0 DEGmBE 7.0 Glycerol 14.0 Triethanolamine 0.9 Water residue DPGmBE: Dipropylene glycol monobutyl ether [0075]

Magenta ink 1 Coloring agent 6 (Magenta pigment 1: anion) <95> 5.0 ORUFIN E1010 1.0 The compound 1 shown by the formula (1) 6.0 Glycerol 15.0 Thiodiglycol 2.0 1, 5-pentanediol 1.0 Triethanolamine 0.9 Water The compound 1 shown by the residue formula (1) is matter with which five mols of ethyleneoxy radicals are added on an average, and the end has become an OH radical, after adding 1.5 mols of propyleneoxy radicals to methyl isobutyl carbinol on an average first.

[0076]

<Yellow ink 1> Coloring agent 7 (yellow pigment 1: anion) <75> 5.0 SAFI Norian 61 0.5 DEGmBE 4.0 The compound 2 shown by the formula (1) 3.0 Glycerol 15.0 Trimethylol propane 1.0 Trimethylolethane 1.0 SAFI Norian 465 1.0 Triethanolamine 0.5 KOH 0.05 Water After the compound 2 shown by the residue formula (2) adds two mols of propyleneoxy radicals to an iso octanol on an average, it introduces a sulfonic group into an end OH radical, and is the matter using sodium as a counter ion.

[0077]

<Cyanogen ink 2> Coloring agent 8 (cyanogen pigment 2: cation) <80> 5.5 ORUFIN STG 1.0 PGmBE 2.0 DEGmBE 8.0 Glycerol 7.0 diethylene glycols 5.0 Tetraethylene glycol 5.0 Triethanolamine 0.9 KOH 0.1 Water Residue PGmBE: Propylene glycol monobutyl ether [0078]

<Magenta ink 2> Coloring agent 9 (Magenta pigment 2: cation) <125> 3.0 1, 2-pentanediol 5.0 DPGmBE 2.0 DEGmBE 7.0 Glycerol 14.0 Triethanolamine 0.9 Water Residue [0079]

<Yellow ink 2> Coloring agent 10 (yellow pigment 2: cation) <80> 5.0 ORUFIN E1010 1.0 The compound 2 shown by the formula (1) 6.0 Glycerol 15.0 Thiodiglycol 2.0 1, 5-pentanediol 1.0 Triethanolamine 0.9 Water The compound 2 shown by the residue formula (1) is matter with which four mols of ethyleneoxy radicals are added on an average, and the end has become an OH radical, after adding 1.0 mols of propyleneoxy radicals to methyl isobutyl carbinol on an average first.

[0080] The example of an ink set and the evaluation result of bleeding which become this invention are shown in Table 1. When, as for the ink sets 1-4, the ionicity of colors other than black and black differs, the ink sets 5-8 are the cases that the ionicity of colors other than black and black is the same. As for the inside A of Table 1, very good B shows that D is very bad with C bad [good].

[0081]

[Table 1]

インクセットおよびブリードの評価結果

インクセット	黒色	シアン	マゼンタ	イエロー	ブリード
インクセット1	黒色インク1	シアンインク2	マゼンタインク2	イエローインク2	A
インクセット2	黒色インク2	シアンインク1	マゼンタインク1	イエローインク1	A
インクセット3	黒色インク3	シアンインク2	マゼンタインク2	イエローインク2	A
インクセット4	黒色インク4	シアンインク1	マゼンタインク1	イエローインク1	A
インクセット5	黒色インク2	シアンインク2	マゼンタインク2	イエローインク2	D
インクセット6	黒色インク1	シアンインク1	マゼンタインク1	イエローインク1	D
インクセット7	黒色インク4	シアンインク2	マゼンタインク2	イエローインク2	C
インクセット8	黒色インク3	シアンインク1	マゼンタインク1	イエローインク1	C

[0082] When the ink for ink jet record used by this invention is used so that clearly from the result of Table 1, it turns out that bleeding is good.

[0083] In addition, measurement of these printing evaluations was performed in the regular paper mode of 360dpi using ink jet printer MJ-930C by Seiko Epson, Inc. The paper used for these evaluations is Conqueror paper, Favorit paper, and Modo with the ordinary paper in which Europe, the United States, and Japan are marketed. Copy paper, Rapid Copy paper, EPSON EPP paper, Xerox 4024 paper, Xerox 10 paper, Neenha Bond paper, Ricopy 6200 paper, *****, Xerox It is R paper and the bleeding result in Table 1 is the average.

[0084] As mentioned above, the high ink for ink jet record of practicality can be offered for the high quality for which the bleeding to the recorded bodies, such as paper of a printing image, is reduced in this invention.

[0085] Moreover, the ink of examples 1-10 was put into the glass sample bottle, and after sealing, it was left in 60 degrees C / one week, respectively, and investigated about the generating foreign matter of the ink in neglect order, and the physical-properties value (viscosity, surface tension). As a result, any ink did not almost have generating of a foreign matter and a physical-properties value change, and was good preservation stability.

[0086] when a common dispersant is made to distribute like before, quality of printed character with it is not obtained. [it difficult / to use the additive (an acetylene glycol and/or an acetylene alcohol system surface active agent, JI (Tori) ethylene glycol monobutyl ether, and (**)) — the matter which consists of one or more sorts chosen from the compound shown by propylene glycol monobutyl ether, 1, and 2-alkylene glycol and/or the formula (1)) it is supposed that this invention is sufficient / therefore, and] [sufficient] furthermore, since the pigment is used and it is fundamentally insoluble in water, a water resisting property has the effectiveness of becoming the printing object which was markedly alike and was superior to the case where the usual color is used. Moreover, since a coloring agent is a pigment, lightfastness and gas-proof nature are excellent. Furthermore, since it is freely changed by the reaction agent of a polymerization monomer or others when using the function of the polymer which covers a coloring agent, it also has the effectiveness that variegated functions (lightfastness, gas-proof, coloring nature, glossiness, fixable, etc.) can be given.

[0087] Moreover, the black printing approach which is this invention is explained. when printing black in a regular paper, it is the composite black by the combination of the ink (the same as black ink 3 except having used black dispersion liquid 1 — presentation appearance creation was carried out) using the carbon black which water was made to distribute without a dispersant, cyanogen ink 2, Magenta ink 2, and yellow ink 2, and the depth of shade when printing at each rate in a form (glossy paper, mat paper) chiefly with a regular paper and a scuff resistance evaluation result are shown in Table 2. In Table 2, they are Conqueror paper and Rapid as a regular paper. Copy paper, Xerox 4024 paper, Xerox The case where used 10 paper as glossy paper and paper MJA4SP1 only for Seiko Epson super fine one is used as exclusive glossy paper

MJA4SP3 for the Seiko Epson ink jets and mat paper is shown. In Table 2, OD value was measured with the Macbeth densimeter, and scuff resistance was performed by grinding the Mitsubishi Pencil plastics rubber against 1kg of loads with the inclination of 60 degrees C. What is worn by B in A and the thing which does not separate even if it grinds once, and is considerably worn [what / does not separate even if it grinds 3 times or more] by C and 1 time in what is worn slightly at once is set to D.

[0088]

[Table 2]

普通紙と専用紙（光沢紙、マット紙）に各割合で印字したときの色濃度と耐擦性の評価結果

紙種	黒色インク (%)	コンボジットブラック (%)	OD値	耐擦性
Conqueror紙	100	0	1.35	B
	80	20	1.33	B
	55	45	1.30	A
	35	65	1.22	A
	0	100	1.15	A
Rapid Copy紙	100	0	1.36	B
	80	20	1.33	B
	55	45	1.32	A
	35	65	1.23	A
	0	100	1.17	A
Xerox 4024紙	100	0	1.34	B
	80	20	1.33	B
	55	45	1.31	A
	35	65	1.20	A
	0	100	1.14	A
Xerox 10紙	100	0	1.35	B
	80	20	1.33	A
	55	45	1.30	A
	35	65	1.21	A
	0	100	1.14	A
専用光沢紙	100	0	1.66	D
	80	20	1.60	C
	55	45	1.55	C
	35	65	1.55	B
	0	100	1.55	A
スーパーファイン専用紙	100	0	1.55	C
	80	20	1.53	B
	55	45	1.52	B
	35	65	1.52	A
	0	100	1.52	A

[0089] High OD value is acquired by using the ink using the carbon black which water was made to mainly distribute without a dispersant in a regular paper, when printing black clearly from the result of Table 2 like. Scuff resistance satisfactory Since scuff resistance is obtained with the composite black by the combination of the coloring agent which mainly included the front face of a pigment by the polymer in the form

chiefly and OD value can also be maintained highly. It turns out that it is the ink jet record set and the ink jet record approach that a regular paper or OD value also with a chiefly expensive form, and sufficient scuff resistance are obtained by this invention.

[0090] Moreover, the same is said of the composite black by the combination of black ink 3, the ink created with the same presentation, cyanogen ink 1, Magenta ink 1, and yellow ink 1 except having used black dispersion liquid 2 similarly.

[0091] Moreover, since a regular paper is also obtained about printing of a color and scuff resistance is also obtained in this invention, coloring chiefly sufficient also in a form is satisfactory. Therefore, by the ink set for ink jet record and the ink jet record approach of this invention, chiefly, a regular paper or a form cannot choose a medium, either, but can form printing in which it has coloring and scuff resistance also with a sufficient black part and color part.

[0092] In addition, various modification is possible, unless it should not think that this invention is limited to these examples but deviates from the main point of this invention.

[0093]

[Effect of the Invention] As stated above, media, such as a regular paper, mat paper, and glossy paper, are not chosen, but it is hard to produce color mixture, and printing with sufficient coloring is possible for this invention, and it is in the place which offers the ink for ink jet record and the ink jet recording device which are further excellent in regurgitation stability, preservation stability, a water resisting property, gas-proof nature, and lightfastness.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-327138

(P2002-327138A)

(43)公開日 平成14年11月15日(2002. 11. 15)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 D 11/00		C 0 9 D 11/00	2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 M 5/00	E 2 H 0 8 6
B 4 1 M 5/00		C 0 9 C 3/10	4 J 0 3 7
C 0 9 C 3/10		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y 4 J 0 3 9
審査請求 未請求 請求項の数22 O L (全 16 頁)			

(21)出願番号 特願2001-134284(P2001-134284)

(22)出願日 平成13年5月1日(2001. 5. 1)

(71)出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72)発明者 矢竹 正弘

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(72)発明者 宮林 利行

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(74)代理人 100095728

弁理士 上柳 雅彦 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 インクジェット記録用インクセットおよびインクジェット記録方法

(57)【要約】

【課題】 普通紙、マット紙および光沢紙など媒体を選ばず、混色が生じにくく、十分な発色のある印字が可能であり、さらに吐出安定性、保存安定性、耐水性、耐ガス性および耐光性に優れるインクジェット記録用インクおよびインクジェット記録装置を提供する。

【解決手段】 本発明のインクジェット記録用インクセットは少なくとも黒色インクと黒色以外のインクを備えてなるインクジェット記録用インクセットにおいて、色材に顔料を用い、その黒色インクには分散剤なしに水に分散されたカーボンブラックおよび／または顔料をポリマーで包含した着色剤、その黒色以外のインクには顔料をポリマーで包含した着色剤を用い、その黒色インクに用いる着色剤とその黒色以外のインクに用いる着色剤のイオン性が異なることを特徴とする。また、本発明のインクジェット記録方法は前記分散剤なしに分散させた黒色インクを用いる場合、媒体が普通紙のときには主としてその黒色インクを用い、光沢紙およびマット紙のときには主としてその黒色以外のインクによるコンポジットブラックの黒色であることを特徴とする。

(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも黒色インクと黒色以外のインクを備えてなるインクジェット記録用インクセットにおいて、色材に顔料を用い、該黒色インクには分散剤なしに水に分散されたカーボンブラックおよび／またはカーボンブラックをポリマーで包含した着色剤を用い、該黒色以外のインクには顔料をポリマーで包含した着色剤を用い、且つ該黒色インクに用いる着色剤と該黒色以外のインクに用いる着色剤のイオン性が異なることを特徴とするインクジェット記録用インクセット。

【請求項2】 前記黒色インクがカチオン性基によってカーボンブラックが水に分散可能であり、前記黒色以外のインクがアニオン性基によって該黒色以外の顔料を水に分散可能とすることを特徴とする請求項1に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項3】 前記黒色インクがアニオン性基によってカーボンブラックが水に分散可能であり、前記黒色以外のインクがカチオン性基によって該黒色以外の顔料を水に分散可能とすることを特徴とする請求項1に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項4】 前記アニオン性基がカルボキシル基、スルホン酸基、磷酸基および／または硼酸基であり前記カチオン性基が4級アンモニウム塩基である請求項2または3記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項5】 前記黒色インクおよび前記黒色以外のインクがいずれも少なくとも水を含有し、前記黒色インクおよび前記黒色以外のインクのうち少なくとも一方がアセチレングリコールおよび／またはアセチレンアルコール系界面活性剤、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、分岐してもよい1, 2-アルキレングリコールおよび／または式(1)で示される化合物から選ばれた1種以上からなる物質を含有することを特徴とする請求項1～4記載のインクジェット記録用インクセット。

式(1)

[化1]

$$RO-(EP)_n-M$$

R：炭素数4～10のアルキル基、シクロアルキル基、フェニル基、フェニルアルキル基および／またはナフチル基

O：酸素

EP：エチレンオキシ基および／またはプロピレンオキシ基の繰り返し

n：分子中の平均値であり1～30

M：水素原子、スルホン酸塩、磷酸塩および／または硼酸塩

【請求項6】 前記アセチレングリコールおよび／またはアセチレンアルコール系界面活性剤、ジエチレングリ

2

コールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、1, 2-アルキレングリコールおよび／または式(1)で示される化合物の添加量が0.5重量％(以下、「％」とも示す)以上30％以下であることを特徴とする請求項5に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項7】 前記アセチレングリコールおよび／またはアセチレンアルコール系界面活性剤の添加量が0.1～5％であることを特徴とする請求項5または6記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項8】 前記アセチレングリコールおよび／またはアセチレンアルコール系界面活性剤とジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、分岐してもよい1, 2-アルキレングリコールおよび／または式(1)で示される化合物から選ばれた1種以上を同時に添加されてなることを特徴とする請求項5～7記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項9】 前記アセチレングリコールおよび／またはアセチレンアルコール系界面活性剤の添加量が0.1～0.5％でありジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、分岐してもよい1, 2-アルキレングリコールおよび／または式(1)で示される化合物から選ばれた1種以上の添加量が1％以上であることを特徴とする請求項5～8記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項10】 前記顔料を包含するポリマーが、ポリアクリル酸エステル、スチレン-アクリル酸共重合体、ポリスチレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、含珪素ポリマー、含硫黄ポリマーからなる群から選ばれた1種以上を主成分とすることを特徴とする請求項1～9記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項11】 前記顔料をポリマーで包含した着色剤が少なくとも重合性基を有する分散剤と共重合性モノマーとの共重合体で該顔料を包含したものおよび／または転相乳化で作成されることを特徴とする請求項1～10記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項12】 前記顔料をポリマーで包含した着色剤は、重合性基を有する分散剤で該顔料を分散させた後、該分散剤と共重合可能なモノマーと重合開始剤を用いて水中で乳化重合されたものであることを特徴とする請求項1～11記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項13】 前記分岐してもよい1, 2-アルキレングリコールが炭素数4～10の分岐してもよい1, 2-アルキレングリコールであり、添加量が10％以下で

(3)

3

あることを特徴とする請求項5～12記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項14】 前記分岐してもよい1, 2-アルキレングリコールが分岐してもよい1, 2-ペンタンジオールおよび／または分岐してもよい1, 2-ヘキサジオールであることを特徴とする請求項5～13記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項15】 前記アセチレングリコールおよび／またはアセチレナルコール系界面活性剤の添加量が0.1%以上であり前記分岐してもよい1, 2-アルキレングリコールとの添加量の比（以下単に比と示すものは添加量の重量比を示す）が1:0～1:10であることを特徴とする請求項5～14記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項16】 前記プロピレングリコールモノブチルエーテルおよび／またはジプロピレングリコールモノブチルエーテルを10%以下含むことを特徴とする請求項5～15記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項17】 前記アセチレングリコールおよび／またはアセチレナルコール系界面活性剤とプロピレングリコールモノブチルエーテルおよび／またはジプロピレングリコールモノブチルエーテルの比が1:0～1:10であることを特徴とする請求項5～16記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項18】 前記ジエチレングリコールモノブチルエーテルおよび／またはトリエチレングリコールモノブチルエーテルを20%以下含むことを特徴とする請求項5～17記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項19】 前記アセチレングリコールおよび／またはアセチレナルコール系界面活性剤の添加量が0.1%以上でありエチレングリコールモノブチルエーテルおよび／またはトリエチレングリコールモノブチルエーテルとの比が1:0～1:10であることを特徴とする請求項5～18記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項20】 前記式(1)で示される化合物を10%以下含むことを特徴とする請求項5～19記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項21】 前記アセチレングリコールおよび／またはアセチレナルコール系界面活性剤の添加量が0.1%以上であり式(1)で示される化合物との比が1:0～1:10であることを特徴とする請求項5～20記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項22】 前記分散剤なしに分散させた黒色インクを用いるインクジェット記録方法であって、媒体が、普通紙のときには主として該黒色インクを用いて黒色を印字し、光沢紙およびマット紙のときには主として該黒色以外のインクを用いてコンボジットブラックの黒色を印字することを特徴とするインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

4

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は普通紙、マット紙あるいは光沢紙に対して高い印字品質が得られ、且つ保存安定性に優れるインクジェット記録用インクセットおよびインクジェット記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】インクジェット記録は、微細なノズルからインクを小滴として吐出し、文字や図形を被記録体表面に記録する方法である。インクジェット記録方式としては電歪素子を用いて電気信号を機械信号に変換し、ノズルヘッド部分に貯えたインクを断続的に吐出して被記録体表面に文字や記号を記録する方法、ノズルヘッド部分に貯えたインクを吐出部分に極近い一部を急速に加熱して泡を発生させ、その泡による体積膨張で断続的に吐出して、被記録体表面に文字や記号を記録する方法などが実用化されている。

【0003】このようなインクジェット記録に用いられるインクは被記録体である紙への印字において、にじみがないこと、乾燥性がよいこと、様々な被記録体表面に均一に印字できること、カラー印字等の多色系の印字において隣り合った色が混じり合わないことなどの特性が要求されている。また、マット紙や光沢紙を用いても同様な特性が要求されていて、これらの媒体に1つのプリンターを用いて印字が行えることが要求されている。

【0004】従来のインクにおいて、特に顔料を用いたインクの多くは主に浸透性を抑えることで、紙表面に対するインクのぬれを抑え、紙表面近くにインク滴をとどめることで印字品質を確保する検討がなされ、実用化されている。

【0005】しかしながら、カラー印字等の多色系の印字において隣り合った色が混色してしまうという課題がある。このような課題を解決するため、染料を用いたインクの場合インクの紙への浸透性を向上させることや特開平07-266689や特開平08-267903等にあるようにポリアリルアミンの溶液を別に用意して反応させることでブリードなどを低減させることなどが試みられている。

【0006】また、着色材の表面を高分子で被覆する方法としては、インクジェットプリンターに用いるインクとして、特開昭62-95366号公報にあるように、染料インクを内包したマイクロカプセルを用いる方法、特開平1-170672号公報にあるように、水に不溶な溶媒に色素を溶解または分散させこれを界面活性剤で水中で乳化したマイクロカプセル化した色素を用いる方法、特開平5-39447号公報にあるように、水、水溶性溶媒並びにポリエステルの少なくとも1種に昇華性分散染料を溶解または分散させた内包物をマイクロカプセル化して記録液に使用する方法、特開平6-313141号公報では着色された乳化重合粒子と水性材料からなるインキ組成物、特開平10-140065では転相

(4)

5

乳化反応や酸析法による方法が検討されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来のような染料を用いたものは耐水性、耐光性あるいは耐ガス性などが顔料より劣る。さらに、通常の分散剤で分散させた顔料を用いた場合は耐水性、耐光性および保存安定性はある程度改善されるが、本発明で用いるようなアセチレングリコールおよび／またはアセチレンアルコール系界面活性剤、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、1, 2-アルキレングリコールおよび／または式(1)で示される化合物から選ばれた1種以上からなる物質)を用いると長期の保存安定性が得られず、インクの再溶解性が悪く、記録液がプリンターのノズル先端付近で乾燥して詰まり易くなるという課題を有していた。

【0008】また、通常の分散剤による分散による方法では本発明で用いることのできるアセチレングリコールおよび／またはアセチレンアルコール系界面活性剤、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、1, 2-アルキレングリコールおよび／または式(1)で示される化合物から選ばれた1種以上からなる物質では分散剤の吸脱着反応が起こり、添加量が制限され、十分な印字品質が得られにくい。また、このような分散剤により分散された顔料は分散剤の浮遊物がインク系中に残り、分散剤が十分に顔料分散に寄与せず顔料から剥がれ、粘度が高いものになってしまう。粘度が高くなると顔料等の色材の添加量が制限され特に普通紙において十分な画質が得られない。

【0009】そこで本発明はこのような課題を解決するもので、その目的とするところは、普通紙、マット紙および光沢紙など媒体を選ばず、混色が生じにくく、十分な発色のある印字が可能であり、さらに吐出安定性、保存安定性、耐水性、耐ガス性および耐光性に優れるインクジェット記録用インクおよびインクジェット記録装置を提供するところにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明のインクジェット記録用インクセットは少なくとも黒色インクと黒色以外のインクを備えてなるインクジェット記録用インクセットにおいて、色材に顔料を用い、その黒色インクには分散剤なしに水に分散されたカーボンブラックおよび／または顔料をポリマーで包含した着色剤、その黒色以外のインクには顔料をポリマーで包含した着色剤を用い、その黒色インクに用いる着色剤とその黒色以外のインクに用いる着色剤のイオン性が異なることを特徴とする。

【0011】また、本発明のインクジェット記録方法は

6

前記分散剤なしに分散させた黒色インクを用いる場合、媒体が普通紙のときには主としてその黒色インクを用い、光沢紙およびマット紙のときには主としてその黒色以外のインクによるコンボジットブラックの黒色であることを特徴とする。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明によるインクジェット記録用インクは、印字の乾燥性がよいことや普通紙における印字のにじみが少なく十分な発色あること、すべての被記録体表面に均一に印字できること、発色性、耐擦性、吐出安定性、保存時安定性に優れることなどの特性が要求されていることに鑑み、鋭意検討した結果によるものである。

【0013】本発明のインクジェット記録用インクセットは少なくとも黒色インクと黒色以外のインクを備えてなるインクジェット記録用インクセットにおいて、色材に顔料を用い、その黒色インクには分散剤なしに水に分散されたカーボンブラックおよび／または顔料をポリマーで包含した着色剤、その黒色以外のインクには顔料をポリマーで包含した着色剤を用い、その黒色インクに用いる着色剤とその黒色以外のインクに用いる着色剤のイオン性が異なることを特徴とする。

【0014】また、前述の黒色インクがカチオン性基によってカーボンブラックが水に分散可能であり、前述の黒色以外のインクがアニオン性基によってその黒色以外の顔料を水に分散可能とすることを特徴とする。あるいはその逆で、前述の黒色インクがアニオン性基によってカーボンブラックが水に分散可能であり、前述の黒色以外のインクがカチオン性基によってその黒色以外の顔料を水に分散可能とすることを特徴とする。このようにイオン性を異にすることで、黒色と黒以外の色の混色が低減される。通常最も問題になるのは、黒色と黒以外の色の混色である。そして、前述のアニオン性基がカルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基および／または硼酸基であり前記カチオン性基が4級アンモニウム塩基である。

【0015】また、本発明のインクジェット記録方法は前記分散剤なしに分散させた黒色インクを用いる場合、媒体が普通紙のときには主としてその黒色インクを用い、光沢紙およびマット紙のときには主としてその黒色以外のインクによるコンボジットブラックの黒色であることを特徴とする。

【0016】前述の分散剤なしに水に分散されたカーボンブラックは普通紙上では色濃度があり耐擦性も確保できるが、光沢紙やOHP紙のような専用紙上では耐擦性がよくない。従って、普通紙には主に分散剤なしに水に分散されたカーボンブラックを用いることが好ましい。また、前述の顔料をポリマーで包含した着色剤や転相乳化で作成した場合は光沢紙やOHP紙などの専用紙で十分な発色と耐擦性を得ることができる。しかし、普通紙上では黒色の濃度がありすぎない。また、従来のような

(5)

7

分散剤により分散させたインクでは粘度が高くなるため添加量が制限され、十分な発色は得られない。従って光沢紙およびOHP紙のときには主にその黒色以外のインクによるコンボジットブラックを用いることで耐擦性と発色性を同時に実現できる。ここで主にと表現しているものは50%以上であることを意味する。

【0017】前述の黒色インクが前述の分散剤なしに水に分散されたカーボンブラックおよび／またはカーボンブラックをポリマーで包含した着色剤であり、前述の黒色以外のインクが顔料をポリマーで包含した着色剤を用い、いずれも少なくとも水を含有し、前記黒色インクおよび前記黒色以外のインクのうち少なくとも一方が、アセチレングリコールおよび／またはアセチレンアルコール系界面活性剤、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、分岐してもよい1, 2-アルキレングリコールおよび／または式(1)で示される化合物から選ばれた1種以上からなる物質を含有することを特徴とする。

【0018】ここで、少なくとも一方は上記化合物を添加するが、両方とも添加しない場合は黒色と黒色以外の色の混色は低減することができない。

【0019】式(1)においてRは炭素数4~10のアルキル基、シクロアルキル基、フェニル基、フェニルアルキル基およびナフチル基であるが、炭素数が3以下では浸透性が得られない。炭素数が10を越えると分子量が大きくなり、系の粘度が増大しやすいという課題がある。また、特に電歪素子を用いてインクを吐出させるヘッドを用い、ノズル前面を撥水処理した場合、10を越えると吐出が不安定になりやすい。従って、Rは炭素数4~10であるが、好ましくは4~8である。nは分子中の平均値であり1~30である。nが30を越えると特にエチレンオキシの繰り返しである場合泡の発生が多くなり、インクジェット記録用インクとして使用しづらくなり、また、30を越えると平均分子量が大きくなるので添加量の割には印字品質向上効果が低く、逆に粘度が上昇するなどの弊害がでる。Mはアニオン性基によって顔料を水に分散可能とする場合は水素原子、スルホン酸塩、リン酸塩および／または硼酸塩であり、カチオン性基によって顔料を水に分散可能とする場合は水素原子および／または4級アンモニウム塩である。水素原子以外はアニオン性基によって顔料を水に分散可能とする場合の対イオンはナトリウム、カリウム、リチウムなどのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、トリエタノールアミンやトリプロパノールアミンなどのアルカノールアミン塩などとして用いることができ、カチオン性基によって顔料を水に分散可能とする場合の対イオンは塩素イオン、フッ素イオン、臭素イオン、沃素イオン、硫酸イオン、亜硫酸イオン、硝酸イオン、亜硝酸イオン、次亜塩素酸

8

イオン、亜塩素酸イオン、塩素酸イオン、過塩素酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、ブタン酸イオン、安息香酸イオン、フェニル酢酸イオン、シクロヘキシルカルボン酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオン、(オルト、パラ、メタ)トルエンスルホン酸イオンなどがある。

【0020】アセチレングリコールおよび／またはアセチレンアルコール系界面活性剤、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、分岐してもよい1, 2-アルキレングリコールおよび／または式(1)で示される化合物から選ばれた1種以上からなる物質を用いることで、普通紙や専用紙を用いたときにじみや印字むらが低減して印字品質が良好になる。

【0021】前述のアセチレングリコールおよび／またはアセチレンアルコール系界面活性剤、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、分岐してもよい1, 2-アルキレングリコールおよび／または式(1)で示される化合物の添加量が0.5%以上30%以下であることを特徴とする。0.5%未満では浸透性の効果が低く印字品質が向上しない。30%を超えると粘度上昇により使いづらくなり、それ以上添加しても印字品質向上の効果がない。より好ましくは1%以上15%以下である。

【0022】前述のアセチレングリコールおよび／またはアセチレンアルコール系界面活性剤を5%以下含むことを特徴とする。5%を超えると印字品質の効果が頭打ちであり、添加しても粘度が上昇して使いづらくなり、ヘッドの先端にインクが付着しやすくなり、印字が乱れやすくなる。より好ましい添加量は0.1~2%である。

【0023】また、少なくとも前述のアセチレングリコールおよび／またはアセチレンアルコール系界面活性剤とジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、1, 2-アルキレングリコールおよび／または式(1)で示される化合物から選ばれた1種以上を同時に添加することを特徴とする。アセチレングリコールおよび／またはアセチレンアルコール系界面活性剤とジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、分岐してもよい1, 2-アルキレングリコールおよび／または式(1)で示される化合物から選ばれた1種以上は同時に用いた方がより印字品質が向上する。

(6)

9

【0024】前述のアセチレングリコールおよび／またはアセチレンアルコール系界面活性剤が0.5%以下のときはジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、分岐してもよい1, 2-アルキレングリコールおよび／または式(1)で示される化合物から選ばれた1種以上は1%以上であることを特徴とする。アセチレングリコールおよび／またはアセチレンアルコール系界面活性剤は少量で浸透性を向上させる効果がある。従って、0.5%以下のときはジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、分岐してもよい1, 2-アルキレングリコールおよび／または式(1)で示される化合物から選ばれた1種以上は1%以上であることが、印字品質向上の観点から好ましい。

【0025】前述の顔料を包含するポリマーが、ポリアクリル酸エステル、スチレン-アクリル酸共重合体、ポリスチレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、含珪素ポリマー、含硫黄ポリマーからなる群から選ばれた1種以上を主成分とすることを特徴とする。本発明で用いるアセチレングリコールおよび／またはアセチレンアルコール系界面活性剤、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、分岐してもよい1, 2-アルキレングリコールおよび／または式

(1)で示される化合物から選ばれた1種以上からなる物質は通常の分散剤分散に用いる分散剤と吸脱着反応を起こすため、脱離した分散剤により印字が乱れるという現象を生じ易い。しかし、上記のポリマーを用いればポリマーが安定に着色剤を包含しているので吸脱着を起こしにくいので好ましい。

【0026】前述の顔料をポリマーで包含した着色剤が少なくとも重合性基を有する分散剤と共重合性モノマーとの共重合体で該顔料および／または染料を包含したものであることを特徴とする。ここで、重合性基を有する分散剤とは少なくとも疎水基、親水基および重合性基を有するもので、重合性基はアクリロイル基、メタクリロイル基、アリル基あるいはビニル基などであり、共重合性基も同じくクリロイル基、メタクリロイル基、アリル基あるいはビニル基などになる。

【0027】インクジェット記録用インクとしては粒径が比較的そろっていた方が目詰まりや吐出の安定性の観点から好ましいので、顔料をポリマーで包含した着色剤は、乳化重合によって製造されることが好ましい。また、ポリマーが、ポリアクリル酸エステル、スチレン-アクリル酸共重合体、ポリスチレン、ポリエステル、ポ

10

リアミド、ポリイミド、含珪素ポリマー、含硫黄ポリマーからなる群から選ばれた1種以上を主成分として用いるので、堅固なポリマーになり、本発明でよいとするアセチレングリコールおよび／またはアセチレンアルコール系界面活性剤、グリコールエーテル類および／または分岐してもよい1, 2-アルキレングリコールから選ばれた1種以上からなる物質の添加によっても変形せず、しかも均一な粒径を得やすいので好ましい。

【0028】前述の顔料を用いる場合、その顔料をポリマーで包含した着色剤は、重合性基を有する分散剤でその顔料を分散させた後、その分散剤と共重合可能なモノマーと重合開始剤を用いて水中で乳化重合されたものであることを特徴とする。顔料をポリマーで包含した着色剤は、重合性ビニル基、アリル基、アクリロイル基あるいはメタクリロイル基等を有する分散剤で顔料を分散させた後、この分散剤と共重合可能なモノマーと重合開始剤の存在下、水中で乳化重合を行なうことによって得ることができる。

【0029】ラジカル重合の方法としては水中での乳化重合が分散を安定にすることができるので好ましい。その場合、ラジカル重合開始剤および(メタ)アクリル系モノマー、アリル系モノマー、スチレン類から選ばれた1種以上、必要に応じて乳化剤、連鎖移動剤、反応停止剤、触媒などを用いた反応系で加熱によりラジカルを発生させる乳化重合を行なう方法が好ましい。

【0030】前述の分岐してもよい1, 2-アルキレングリコールが炭素数4~10の分岐してもよい1, 2-アルキレングリコールであり、添加量が15%以下であることを特徴とする。分岐してもよい1, 2-アルキレングリコールの中で炭素数が3以下のものは浸透性の向上の効果が低い。炭素数が15を超えると水溶性が低いので本発明のような水溶性インクには使用しづらく、エチレンオキシを付加した構造やスルホン酸基、燐酸基などの水溶性基を導入する必要がある。炭素数が4以上の場合はこのような水溶性基を導入した構造でも構わず、そうすると炭素数は30以下であればよい。そして添加量は15%以下であることが好ましい。15%を超えると浸透性も頭打ちになりそれ以上添加しても印字品質向上の効果がなく、逆に粘度が増加するので使用しづらくなる。

【0031】そして、前述の分岐してもよい1, 2-アルキレングリコールが分岐してもよい1, 2-ペンタンジオール(1, 2-PD)および／または分岐してもよい1, 2-ヘキサンジオール(1, 2-HD)であり、前述のアセチレングリコールおよび／またはアセチレンアルコール系界面活性剤の添加量が0.5%以上のときは前述の分岐してもよい1, 2-アルキレングリコールとの比が1:0~1:10であることを特徴とする。分岐してもよい1, 2-アルキレングリコールとしてそのまま用いて効果が高いのは分岐してもよい1, 2-ペン

(7)

11

タンジオールおよび／または分岐してもよい1, 2-ヘキサジオールである。分岐してもよい1, 2-ペンタンジオールは3~15%が好ましい。3%未満のものは浸透性の向上の効果が低く、炭素数が15%を超えると水溶性が低いので本発明のような水溶性インクには使用しづらい。分岐してもよい1, 2-ヘキサジオールは0.5~10%が好ましい。0.5%未満のものは浸透性の向上の効果が低く、炭素数が10%を超えると水溶性が低いので本発明のような水溶性インクには使用しづらい。前述のアセチレングリコールおよび／またはアセチレンアルコール系界面活性剤の添加量が0.5%以上のときはその分岐してもよい1, 2-アルキレングリコールとの比が1:0~1:10の間が印字品質の観点から好ましく、分岐してもよい1, 2-アルキレングリコールがアセチレングリコールおよび／またはアセチレンアルコール系界面活性剤の10倍を超えると印字品質の向上効果が頭打ちでありそれ以上添加しても効果が低く、逆に粘度上昇の弊害を生じる。

【0032】 前述のプロピレングリコールモノブチルエーテル (PGmBE) および／またはジプロピレングリコールモノブチルエーテル (DPGmBE) の添加量が10%以下であることを特徴とする。浸透性の必要レベルとして、10%以下の添加が好ましい。10%を超えると印字品質向上の効果が頭打ちであり、逆に粘度上昇の弊害および水溶性が低いことによる溶解助剤の添加が必要になってくる。より好ましくは0.5~5%である。

【0033】 また、前述のアセチレングリコールおよび／またはアセチレンアルコール系界面活性剤の添加量が0.5%以上のときは前述のプロピレングリコールモノブチルエーテルおよび／またはジプロピレングリコールモノブチルエーテルとの比が1:0~1:10であることが印字品質の観点から好ましく、プロピレングリコールモノブチルエーテルおよび／またはジプロピレングリコールモノブチルエーテルがアセチレングリコールおよび／またはアセチレンアルコール系界面活性剤の10倍を超えると印字品質の向上効果は頭打ちとなりそれ以上添加しても効果がない上に粘度上昇の弊害を生じる。

【0034】 前述のジエチレングリコールモノブチルエーテル (DEGmBE) および／またはトリエチレングリコールモノブチルエーテル (TEGmBE) を20%以下含むことを特徴とする。浸透性の必要レベルとして、20%以下の添加が好ましい。20%を超えると印字品質向上の効果が頭打ちであり、逆に粘度上昇の弊害が生じる。より好ましくは0.5~10%である。

【0035】 また、前述のアセチレングリコールおよび／またはアセチレンアルコール系界面活性剤の添加量が0.5%以上のときはジエチレングリコールモノブチルエーテルおよび／またはトリエチレングリコールモノブチルエーテルとの比が1:0~1:10であることを特

12

徴とする。1:0即ち添加量0%から1:10即ちアセチレングリコールおよび／またはアセチレンアルコール系界面活性剤の10倍まで添加することが印字品質の観点から好ましい。ジエチレングリコールモノブチルエーテルおよび／またはトリエチレングリコールモノブチルエーテルはアセチレングリコールおよび／またはアセチレンアルコール系の界面活性剤の溶解性を向上させることと印字品質の向上に役立つが、10倍を超える添加量ではそれらの効果が頭打ちになるのでインクジェット用としては使用しにくくなる。

【0036】 前述の式(1)で示される化合物を10%以下含むことを特徴とする。浸透性の必要レベルとして、10%以下の添加が好ましい。10%を超えると印字品質向上の効果が頭打ちであり、逆に粘度上昇の弊害が生じる。より好ましくは0.5~7%である。

【0037】 そして、前述のアセチレングリコールおよび／またはアセチレンアルコール系界面活性剤の添加量が0.5%以上のときは式(1)で示される化合物との比が1:0~1:10であることを特徴とする。1:0即ち添加量0%から1:10即ちアセチレングリコールおよび／またはアセチレンアルコール系界面活性剤の10倍まで添加することが印字品質の観点から好ましい。式(1)で示される化合物はアセチレングリコールおよび／またはアセチレンアルコール系の界面活性剤の溶解性を向上させることと印字品質の向上に役立つが、10倍を超える添加量ではそれらの効果が頭打ちになるのでインクジェット用としては使用しにくくなる。

【0038】 また、前述のインクジェット記録用インクの着色剤である顔料としては、有機顔料、無機顔料等が挙げられ、例えば、黒色インク用としては、ファーンズブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック (C. I. ピグメントブラック7) 類、または銅酸化物、鉄酸化物 (C. I. ピグメントブラック11)、酸化チタン等の金属類、アニリンブラック (C. I. ピグメントブラック1) 等の有機顔料が挙げられるがインクジェット用としては比重が比較的低く水中で沈降しにくいカーボンブラックが好ましい。更にカラー用としては、C. I. ピグメントイエロー1 (ファストイエロー-G)、3、12 (ジスチン-AAA)、13、14、17、24、34、35、37、42 (黄色酸化鉄)、53、55、74、81、83 (ジスチン-HR)、95、97、98、100、101、104、108、109、110、117、120、128、138、153、C. I. ピグメントレッド1、2、3、5、17、22 (ブリアントファーストレッド)、23、31、38、48:2 (ハーマントレッド2B (Ba)), 48:2 (ハーマントレッド2B (Ca)), 48:3 (ハーマントレッド2B (Sr)), 48:4 (ハーマントレッド2B (Mn)), 49:1、52:2、53:1、57:1 (ブリアントカーミンB)、60:1、63:1、63:2、64:1、81 (ロー

(8)

13

・ミン6ブルーキ)、83、88、101(べんがら)、104、105、106、108(カミムレッド)、112、114、122(ナカドムゼンカ)、123、146、149、166、168、170、172、177、178、179、185、190、193、202、209、219、C. I. ピグメントブルー1、2、15(フクロシアンブルーR)、15:1、15:2、15:3(フクロシアンブルーG)、15:4、15:6(フクロシアンブルーE)、16、17:1、56、60、63、C. I. ピグメントグリーン1、4、7、8、10、17、18、36、等10が使用できる。

【0039】これらの着色剤の添加量は、0.5~30%が好ましいが、さらには1.0~12%が好ましい。これ以下の添加量では印字濃度が確保できなくなり、またこれ以上の添加量ではインクの粘度増加や粘度特性に構造粘性が生じ、吐出安定性が悪くなる傾向になる。

【0040】また、顔料の粒経は25 μ m以下が好ましく、より好ましくは1 μ m以下の粒子からなる顔料を、さらに好ましくは0.01~0.15 μ mの粒子からなる顔料が吐出安定性の観点から好ましい。

【0041】本発明におけるインクジェット記録用インクは、その放置安定性の確保、インク吐出ヘッドからの安定吐出等の目的で保湿剤、溶解助剤、浸透制御剤、粘度調整剤、pH調整剤、溶解助剤、酸化防止剤、防霉剤、腐食防止剤、金属イオン捕獲剤等種々の添加剤を添加する場合がある。

【0042】以下、それらを例示する。

【0043】インクのノズル前面で乾燥を抑えるために水溶性のあるグリコール類を添加することが好ましく、その例としてはエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、分子量2000以下のポリエチレングリコール、1、3-プロピレングリコール、イソプロピレングリコール、イソブチレングリコール、1、4-ブタンジオール、1、3-ブタンジオール、1、5-ペンタンジオール、1、6-ヘキサジオール、グリセリン、メソエリスリトール、ペンタエリスリトールなどがある。

【0044】また、本発明においてはノズル前面でインクが乾燥して詰まることを抑制するために、多くの種類の糖類を用いることもできる。単糖類および多糖類があり、グルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ラクトース、ガラクトース、アルドン酸、グルシトース、マルトース、セロビオース、スクロース、トレハロース、マルトトリオース等の他にアルギン酸およびその塩、シクロデキストリン類、セルロース類を用いることができる。そしてその添加量は0.05%以上で30%以下がよい。0.05%未満ではインクがヘッドの先端で乾燥して詰まる目詰まり現象を回復させる効果は少なく、30%を超えるとイ50

14

ンクの粘度が上昇して適切な印字ができなくなる。一般的な糖類である単糖類および多糖類のグルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ラクトース、ガラクトース、アルドン酸、グルシトース、マルトース、セロビオース、スクロース、トレハロース、マルトトリオース等のより好ましい添加量は3~20%である。アルギン酸およびその塩、シクロデキストリン類、セルロース類はインクにしたときの粘度が高くなり過ぎない程度の添加量にする必要がある。

【0045】その他に水と相溶性を有し、インクに含まれる水との溶解性の低いグリコールエーテル類やインク成分の溶解性を向上させ、さらに被記録体たとえば紙に対する浸透性を向上させ、あるいはノズルの目詰まりを防止するために用いることのできるものとして、エタノール、メタノール、ブタノール、プロパノール、イソプロパノールなどの炭素数1から4のアルキルアルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-i s o-プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ-i s o-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-t-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-t-ブチルエーテル、1-メチル-1-メトキシブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-t-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ-i s o-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-i s o-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテルなどのグリコールエーテル類、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルスルホキシド、ソルビット、ソルビタン、アセチン、ジアセチン、トリアセチン、スルホランなどがあり、これらを適宜選択して使用することができる。

【0046】また、本発明になるインクにはさらに浸透性を制御するため、他の界面活性剤を添加することも可能である。添加する界面活性剤は本実施例に示すインク系との相溶性のよい界面活性剤が好ましく、界面活性剤のなかでも浸透性が高く安定なものがよい。その例としては、両性界面活性剤、非イオン界面活性剤などがあげ

(9)

15

られる。両性界面活性剤としてはラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ヤシ油脂脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ポリオクチルポリアミノエチルグリシンその他イミダゾリン誘導体などがある。非イオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルなどのエーテル系、ポリオキシエチレンオレイン酸、ポリオキシエチレンオレイン酸エステル、ポリオキシエチレンジステアリン酸エステル、ソルビタンラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレート、ポリオキシエチレンモノオレエート、ポリオキシエチレンステアレートなどのエステル系、その他フッ素アルキルエステル、パーフルオロアルキルカルボン酸塩などの含フッ素系界面活性剤などがある。

【0047】また、pH調整剤、溶解助剤あるいは酸化防止剤としてジエタノールアミン、トリエタノールアミン、プロパノールアミン、モルホリンなどのアミン類およびそれらの変成物、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムなどの無機塩類、水酸化アンモニウム、4級アンモニウム水酸化物（テトラメチルアンモニウムなど）、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸リチウムなどの炭酸塩類その他磷酸塩など、あるいはN-メチル-2-ピロリドン、尿素、チオ尿素、テトラメチル尿素などの尿素類、アロハネート、メチルアロハネートなどのアロハネート類、ピウレット、ジメチルピウレット、テトラメチルピウレットなどのピウレット類など、L-アスコルビン酸およびその塩などがある。

【0048】さらに、粘度調整剤としては、ロジン類、アルギン酸類、ポリビニルアルコール、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、ポリアクリル酸塩、ポリビニルピロリドン、アラビアゴムスターチなどがある。

【0049】また、カラーインクの作成においては本発明で用いることのできる反応性界面活性剤モノマーとしては多くの市販品を用いることができ、たとえば第一工業薬品株式会社のアクアロンHSシリーズ（アクアロンHS-05、HS-10、HS-20、HS-1025）、アクアロンRNシリーズ（RN-10、RN-20、RN-30、RN-50、RN-2025）、ニューフロンティアシリーズ（ニューフロンティアN-177E、S-510）、旭電化株式会社のアデカリアソープSEシリーズ（SE-10N、SE-1025A、S

16

E-1025N）、アデカリアソープNEシリーズ（NE-10、NE-20、NE-30、NE-40）などが挙げられる。

【0050】また、上記反応性界面活性剤モノマーと反応させるモノマーはアニオン分散の場合アクリロニトリル、ブチルメタクリレート、ブチルアクリレートなどのアクリレート類、アクリル酸類、アリル化合物類でもよい。カチオン分散の場合はN、N'-ジアミノエチルメタクリレート、N、N'-ジアミノエチルアクリレート、N、N'-ジアミノエチルアクリルアミド、N、N'-ジアミノエチルメタクルアミド、N、N'-ジアミノエチルメタクリレート、N、N'-ジアミノプロピルアクリルアミド、N、N'-ジアミノエチルメタクリルアミドなどがある。これらを重合したものの4級化はエビクロルヒドリン、ベンジルクロライド、塩化メチル、ジメチル硫酸などを用いて行なうことができる。

【0051】さらに、分散方法は超音波分散の他に、ビーズミル、サンドミル、ロールミルなどによる方法など他の分散方法を用いてもよい。

【0052】また、顔料をポリマーで包含した着色剤を作成する物質として、2重結合を有するアクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基あるいはアリル基を有するモノマーやオリゴマー類を用いることができる。例えばスチレン、テトラヒドロフルフリルアクリレート、ブチルメタクリレート、(α、2、3または4)-アルキルスチレン、(α、2、3または4)-アルコキシスチレン、3、4-ジメチルスチレン、α-フェニルスチレン、ジビニルベンゼン、ビニルナフタレン、ジメチルアミノ(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N、N-ジメチルアミノエチルアクリレート、アクリロイルモルフォリン、N、N-ジメチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N、N-ジエチルアクリルアミド、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、エチルヘキシル(メタ)アクリレート、その他アルキル(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基のジエチレングリコールまたはポリエチレングリコールの(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、イソボニル(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、その他含フッ素、含塩素、含珪素(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、マレイン酸アミド、(メタ)アクリル酸等の1官能の他に架橋構造を導入する場合は(モノ、ジ、トリ、テトラ、ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1、4-ブタンジオール、1、5-ペンタンジオール、1、6-ヘキサンジオール、1、8-オクタンジオール

(10)

17

および1、10-デカンジオール等の(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、グリセリン(ジ、トリ)(メタ)アクリレート、ビスフェノールAまたはFのエチレンオキシド付加物のジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等アクリル基やメタクリル基を有する化合物を用いることができる。

【0053】また、ポリアクリル酸エステル、スチレン-アクリル酸共重合体、ポリスチレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、含珪素ポリマー、含硫黄ポリマーからなる群から選ばれた1種以上を主成分とするようにこれらのポリマーを添加しながら作成することもできる。

【0054】重合開始剤は過硫酸カリウムや過硫酸アンモニウム他に、過硫酸水素やアゾビスイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイル、過酸化ジブチル、過酢酸、クメンヒドロパーオキシド、*t*-ブチルヒドロキシパーオキシド、パラメンタンヒドロキシパーオキシドなどラジカル重合に用いられる一般的な開始剤を用いることができるが本発明の好ましい態様においては、水溶性の重合開始剤が好ましく用いられる。

【0055】本発明においては、乳化重合では連鎖移動剤を用いることもできる。例えば、*t*-ドデシルメルカプタンの他に*n*-ドデシルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタン、キサントゲン類であるジメチルキサントゲンジスルフィド、ジイソブチルキサントゲンジスルフィド、あるいはジペンテン、インデン、1、4-シクロヘキサジエン、ジヒドロフラン、キサンテンなどが挙げられる。

【0056】分散剤なしに水に分散させたカーボンブラックは、カーボンブラックの表面を酸によって酸化させることによって作成することができる。また、オリエン化学CW1とキャボットのキャボジェットシリーズとして入手可能である。

【0057】通常のカーボンブラックは酸性カーボンでも塩基性カーボンでも親水性基が少なくそのままでは水性インクに用いることができる程度水に分散しない。従って、表面処理することで水に分散可能になる。そのため、カーボンブラックを硫酸、発煙硫酸あるいは無水硫酸等硫酸類を用いて表面をスルホン化する方法、硝酸を用いる方法あるいは例えば特開平8-3498にあるように次亜塩素酸塩で表面を酸化する方法などがある。

【0058】また、本発明においては特公平7-94634号公報あるいは特開平8-59715号公報に掲載されているような顔料微粒子をカプセル化したものを用いることもできる。

【0059】

【実施例】次に具体的な実施の形態について説明する。

18

【0060】本発明において示す着色剤は顔料を用いる場合について述べる。実施例、および比較例における顔料1はカーボンブラック顔料、顔料2はフタロシアニン顔料、顔料3はジメチルキナクリドン顔料、顔料4はジケトピロロピロール顔料を用いた。しかし、これらに限定されず多くの有機、無機顔料を用いることができる。〈>中にそれぞれの平均粒径をnm(ナノメートル)単位で示す。

【0061】アニオン性基によって分散剤なしに水に分散可能なカーボンブラックとしてはキャボジェット300を用いた。(黒色分散液1:アニオン)、カチオン性基によって分散剤なしに水に分散可能なカーボンブラックはキャボジェットIJX55を用いた。(黒色分散液2:カチオン)

【0062】(アニオン性基によって水に分散可能なポリマー包含カーボンブラックの作成)(黒色分散液3:アニオン)

特開平10-316909号公報に記載された実施例1と同様の方法により、超音波発生機、攪拌機、滴下装置、水冷式還流コンデンサー、および温度調整器を備えた反応容器にカーボンブラック顔料であるラーベンC(コロムビアカーボン製)5部(以下単に部と示すものは重量部を示す)と、重合性界面活性剤である旭電化株式会社製のアデカリアソープSE-10Nを3部とをイオン交換水80部中に加えて超音波を4時間かけて分散処理を行なう。次いで、アクリロニトリル1.6部と、過硫酸カリウム0.05部とをさらに加えて60℃で48時間重合反応を行なう。得られた溶液を0.4μmのメンブレンフィルターで濾過して粗大粒子を除去する。

【0063】次に、反応容器にイオン交換水27部とラウリル硫酸ナトリウム0.05部を添加し、さらにイオン交換水100部と重合開始剤として過硫酸カリウムを0.5部入れ、窒素雰囲気70℃を保持する。次いで、アデカリアソープSE-10Nを3部入れて攪拌した後、スチレン15部、テトラヒドロフルフリルメタクリレート6部、ブチルアクリレート45部および*t*-ドデシルメルカプタン0.02部を入れた混合溶液を、滴下し反応させた後に、水酸化ナトリウムで中和してpH9.5に調整してから0.3μmのフィルターでろ過してポリマー包含顔料1とする。

【0064】(アニオン性基によって水に分散可能な黒色以外のインクの作成)上記と同様な手法で顔料2、3および4の分散液を得る。顔料2の分散液はピグメントブルー15:3(フタロシアニン顔料:クラリアント製)(シン分散液1:アニオン)、顔料3の分散液はピグメントレッド122(ジメチルキナクリドン顔料:クラリアント製)(マゼンタ分散液1:アニオン)、顔料4の分散液はピグメントイエロー180(ジケトピロロピロール:クラリアント製)(イエロー分散液1:アニ

(11)

19

オン)を用いる。

【0065】カチオン性基によって水に分散可能なカーボンブラックをポリマーで包含した着色剤、およびカチオン性基によって水に分散可能な黒色以外のインクとしては以下の方法を用いた。

【0066】(カチオン性基によって水に分散可能なポリマー包含カーボンブラックの作成) (黒色分散液4:カチオン)

超音波発生機、攪拌機、滴下装置、水冷式還流コンデンサー、および温度調整器を備えた反応容器にカーボンブラック顔料であるラーベンC (コロビアンカーボン製) 5部と、重合性界面活性剤である旭電化株式会社製のアダカリアソープSE-10Nを3部とをイオン交換水80部中に加えて超音波を4時間かけて分散処理を行なう。次いで、N, N'-ジメチルアミノアミノエチルメタクリレート16部とスチレン10部を別に溶液重合して、重合後にエピクロルヒドリンで4級化したものを用い、過硫酸カリウム0.05部とをさらに加えて60℃で48時間重合反応を行なう。得られた溶液を0.4μmのメンブレンフィルターで濾過して粗大粒子を除去する。

【0067】次に、反応容器にイオン交換水27部とラウリル硫酸ナトリウム0.05部を添加し、さらにイオン交換水100部と重合開始剤として過硫酸カリウムを0.5部入れ、窒素雰囲気70℃を保持する。次いで、アダカリアソープSE-10Nを3部入れて攪拌した後、スチレン15部、N, N'-ジメチルアミノアミノエチルメタクリレート40部およびt-ブチルメチルシリカ*

20

*ブタン0.02部を入れた混合溶液を、滴下し反応させた後に、エピクロルヒドリンで4級化しプロピオン酸で中和してpH5.5に調整してから0.3μmのフィルターでろ過してポリマー包含顔料カーボンブラックとする。

【0068】(カチオン性基によって水に分散可能な黒色以外のインクの作成) 上記と同様な手法で顔料2、3および4の分散液を得る。顔料2の分散液はピグメントブルー15:3 (フタロシアニン顔料:クラリアント製) (シアン分散液2:カチオン)、顔料3の分散液はピグメントレッド202 (ジメチルキナクリドン顔料:クラリアント製) (マゼンタ分散液2:カチオン)、顔料4の分散液はピグメントイエロー180 (ジケトピロロピロール:クラリアント製) (イエロー分散液2:カチオン)を用いる。

【0069】(インクの調製例) 以下具体的に、本発明によるインクジェット記録用インクの組成を示す。着色剤(ポリマー包含顔料)の添加量はその量(固形分濃度)を重量で換算したものと示す。()は用いた顔料、<>は顔料の粒径をnm単位で示す。尚、本実施例中の残量の水と示す中にはインクの腐食防止のためプロキセルXL-2を0.1から1%、インクジェットヘッド部材の腐食防止のためベンゾトリアゾールを0.001から0.05%、インク系中の金属イオンの影響を低減するためにEDTAを0.01から0.03%をそれぞれイオン交換水に添加したのを用いた。

【0070】

<黒色インク1>		添加量 (%)
着色剤1 (黒色分散液1:アニオン) <105>		4.5
オルフィンE1010		0.2
グリセリン		9.0
1,5-ペンタンジオール		5.0
トリエタノールアミン		0.8
水		残量
オルフィンE1010 (アセチレングリコール系界面活性剤:日信化学工業株式会社製)		

【0071】

<黒色インク2>		
着色剤1 (黒色分散液2:カチオン) <90>		5.5
オルフィンSTG		0.1
ジエチレングリコール		7.0
チオジグリコール		3.5
1,6-ヘキサジオール		5.0
トリエタノールアミン		1.0
水酸化カリウム		0.1
水		残量
オルフィンSTG (アセチレングリコール系界面活性剤:日信化学工業株式会社製)		

【0072】

(12)

21	22
<黒色インク3>	
着色剤2 (黒色分散液3 : アニオン) <85>	4. 5
TEGmBE	5. 0
DEGmBE	2. 0
ジプロピレングリコール	5. 0
サーフィノール465	1. 2
トリエタノールアミン	0. 9
水	残量
TEGmBE : トリエチレングリコールモノブチルエーテル	
DEGmBE : ジエチレングリコールモノブチルエーテル	
サーフィノール465 (アセチレングリコール系界面活性剤 : エアプロダクツ (米国) 製)	

【0073】

<黒色インク4>	
着色剤4 (黒色分散液1 : アニオン) <80>	5. 0
1, 2-ヘキサンジール	3. 0
TEGmBE	3. 0
サーフィノール61	0. 5
テトラチレングリコール	9. 0
1, 5-ペンタンジオール	2. 0
ジメチル-2-イミダゾリジノン	2. 0
安息香酸ナトリウム	0. 1
トリエタノールアミン	0. 7
水	残量
サーフィノール61 (アセチレンアルコール系界面活性剤 : エアプロダクツ (米国) 製)	

【0074】

<シアンインク1>	
着色剤5 (シアン顔料1 : アニオン) <70>	3. 0
1, 2-ペンタンジオール	5. 0
DPGmBE	2. 0
DEGmBE	7. 0
グリセリン	14. 0
トリエタノールアミン	0. 9
水	残量
DPGmBE : ジプロピレングリコールモノブチルエーテル	

【0075】

<u>マゼンタインク1</u>	
着色剤6 (マゼンタ顔料1 : アニオン) <95>	5. 0
オルフィンE1010	1. 0
式(1)で示される化合物1	6. 0
グリセリン	15. 0
チオジグリコール	2. 0
1, 5-ペンタンジオール	1. 0
トリエタノールアミン	0. 9
水	残量

式(1)で示される化合物1はメチルイソブチルカルビノールにまずプロピレンオキシ基を平均で1.5モル付加した後、エチレンオキシ基を平均で5モル付加して未*

* 端がOH基になっている物質である。

【0076】

<イエローインク1>

(13)

23	24
着色剤7 (イエロー顔料1 : アニオン) <75>	5.0
サーフィノール61	0.5
DEGmBE	4.0
式(1)で示される化合物2	3.0
グリセリン	15.0
トリメチロールプロパン	1.0
トリメチロールエタン	1.0
サーフィノール465	1.0
トリエタノールアミン	0.5
KOH	0.05
水	残量

式(2)で示される化合物2はイソオクタノールにプロピレンオキシ基を平均で2モル付加したのち、末端OH基にスルホン酸基を導入し、ナトリウムを対イオンとし*

*で用いた物質である。

【0077】

<シアンインク2>	
着色剤8 (シアン顔料2 : カチオン) <80>	5.5
オルフィンSTG	1.0
PGmBE	2.0
DEGmBE	8.0
グリセリン	7.0
ジエチレングリコール	5.0
テトラエチレングリコール	5.0
トリエタノールアミン	0.9
KOH	0.1
水	残量

PGmBE : プロピレングリコールモノブチルエーテル

【0078】

<マゼンタインク2>	
着色剤9 (マゼンタ顔料2 : カチオン) <125>	3.0
1,2-ペンタンジオール	5.0
DPGmBE	2.0
DEGmBE	7.0
グリセリン	14.0
トリエタノールアミン	0.9
水	残量

【0079】

<イエローインク2>	
着色剤10 (イエロー顔料2 : カチオン) <80>	5.0
オルフィンE1010	1.0
式(1)で示される化合物2	6.0
グリセリン	15.0
チオジグリコール	2.0
1,5-ペンタンジオール	1.0
トリエタノールアミン	0.9
水	残量

式(1)で示される化合物2はメチルイソブチルカルビノールにまずプロピレンオキシ基を平均で1.0モル付加した後、エチレンオキシ基を平均で4モル付加して末端がOH基になっている物質である。

【0080】表1に本発明になるインクセットの例とブ

50

リードの評価結果を示す。インクセット1~4は黒色と黒色以外の色のイオン性が異なる場合、インクセット5~8は黒色と黒色以外の色のイオン性が同じ場合である。表1中Aは極めてよい、Bはよい、Cは悪い、Dは極めて悪いということを示す。

(14)

25

26

【0081】

* * 【表1】

インクセットおよびブリードの評価結果

インクセット	黒色	シアン	マゼンタ	イエロー	ブリード
インクセットa	黒色インク1	シアンインク2	マゼンタインク2	イエローインク2	A
インクセット2	黒色インク2	シアンインク1	マゼンタインク1	イエローインク1	A
インクセット3	黒色インク3	シアンインク2	マゼンタインク2	イエローインク2	A
インクセット4	黒色インク4	シアンインク1	マゼンタインク1	イエローインク1	A
インクセット5	黒色インク2	シアンインク2	マゼンタインク2	イエローインク2	D
インクセット6	黒色インク1	シアンインク1	マゼンタインク1	イエローインク1	D
インクセット7	黒色インク4	シアンインク2	マゼンタインク2	イエローインク2	C
インクセット8	黒色インク3	シアンインク1	マゼンタインク1	イエローインク1	C

【0082】表1の結果から明らかなように、本発明で用いるインクジェット記録用インクを用いるとブリードが良好なことが分かる。

【0083】尚、これらの印字評価の測定はセイコーエプソン株式会社製のインクジェットプリンタMJ-930Cを用いて360dpiの普通紙モードで行なった。これらの評価に用いた紙は、ヨーロッパ、アメリカおよび日本の市販されている普通の紙でConqueror紙、Favorit紙、Modo Copy紙、Rapid Copy紙、EPSON EPP紙、Xerox 4024紙、Xerox 10紙、Neenah Bond紙、Ricopy 6200紙、やまゆり紙、Xerox R紙であり、表1中のブリード結果は平均値である。

【0084】以上のように、本発明においては印字画像の紙等の被記録体に対するブリードが低減される高品質で実用性の高いインクジェット記録用インクを提供することができる。

【0085】また、実施例1～10のインクをガラス製のサンプル瓶に入れ密栓後、それぞれ60℃/1週間放置し、放置前後でのインクの発生異物、物性値（粘度、表面張力）について調べた。その結果いずれのインクも異物の発生、物性値の変化が殆ど無く、良好な保存安定性であった。

【0086】従来のように一般的な分散剤で分散させた場合は本発明でよいとする添加剤（アセチレングリコールおよび/またはアセチレンアルコール系界面活性剤、ジ（トリ）エチレングリコールモノブチルエーテル、

（ジ）プロピレングリコールモノブチルエーテル、1, 2-アルキレングリコールおよび/または式（1）で示される化合物から選ばれた1種以上からなる物質）を用

いることが難しく、そのため十分な印字品質が得られない。さらに、顔料を用いているので基本的に水に不溶であるので耐水性は通常の染料を用いる場合より格段に優れた印字物になるという効果を有する。また、着色剤が顔料であるので耐光性や耐ガス性が優れる。さらに、着色剤を被覆するポリマーの機能を用いる場合は重合モノマーやその他の反応剤によって自由に変えられるので、多彩な機能（耐光性、耐ガス、着色性、光沢性、定着性など）を持たせることができるという効果も有する。

【0087】また、本発明である黒色の印字方法について説明する。普通紙に黒色を印字する場合は分散剤なしに水に分散させたカーボンブラックを用いたインク（黒色分散液1を用いた以外は黒色インク3と同じ組成で作成した）とシアンインク2、マゼンタインク2およびイエローインク2の組み合わせによるコンボジットブラックで、普通紙と専用紙（光沢紙、マット紙）に各割合で印字したときの色濃度と耐擦性の評価結果を表2に示す。表2では普通紙としてConqueror紙、Rapid Copy紙、Xerox 4024紙、Xerox 10紙を、光沢紙としてセイコーエプソン製インクジェット用専用光沢紙MJA4SP3、マット紙としてセイコーエプソン製スーパーファイン専用紙MJA4SP1を用いた場合について示す。表2においてOD値はマクベス濃度計によって測定し、耐擦性は三菱鉛筆製プラスチック消しゴムを60℃の傾きで加重1kgで擦ることによって行った。3回以上擦っても剥がれないものをA、1回擦っても剥がれないものをB、1回でわずかに擦れるものをC、1回でかなり擦れるものをDとする。

【0088】

【表2】

40

(15)

27

28

普通紙と専用紙（光沢紙、マット紙）に各割合で印字したときの色濃度と耐擦性の評価結果

紙種	黒色インク (%)	コンボジットブラック (%)	OD値	耐擦性
Conqueror紙	100	0	1.35	B
	80	20	1.33	B
	55	45	1.30	A
	35	65	1.22	A
	0	100	1.15	A
Rapid Copy紙	100	0	1.36	B
	80	20	1.33	B
	55	45	1.32	A
	35	65	1.23	A
	0	100	1.17	A
Xerox 4024紙	100	0	1.34	B
	80	20	1.33	B
	55	45	1.31	A
	35	65	1.20	A
	0	100	1.14	A
Xerox 10紙	100	0	1.35	B
	80	20	1.33	A
	55	45	1.30	A
	35	65	1.21	A
	0	100	1.14	A
専用光沢紙	100	0	1.65	D
	80	20	1.60	C
	55	45	1.55	C
	35	65	1.55	B
	0	100	1.55	A
スーパーファイン専用紙	100	0	1.55	C
	80	20	1.53	B
	55	45	1.52	B
	35	65	1.52	A
	0	100	1.52	A

【0089】表2の結果から明らかのように黒色を印字する場合、普通紙においては主に分散剤なしに水に分散させたカーボンブラックを用いたインクを用いることで高いOD値が得られ耐擦性も問題なく、専用紙においては主に顔料の表面をポリマーで包含した着色剤の組み合わせによるコンボジットブラックで耐擦性が得られてOD値も高く維持できるので、本発明により普通紙でも専用紙でも高いOD値と十分な耐擦性が得られるインクジェット記録セットおよびインクジェット記録方法であることがわかる。

【0090】また、同様に黒色分散液2を用いた以外は黒色インク3と同じ組成により作成したインクとシアンインク1、マゼンタインク1およびイエローインク1の組み合わせによるコンボジットブラックでも同様であ

る。

【0091】また、本発明においてはカラーの印字については、普通紙でも専用紙でも十分な発色が得られ、耐擦性も得られるので問題ない。従って、本発明のインクジェット記録用インクセットとインクジェット記録方法により、普通紙でも専用紙でも媒体を選ばず、黒色部分もカラー部分も十分な発色と耐擦性を有する印字を形成することができる。

【0092】尚、本発明はこれらの実施例に限定されずと考えるべきではなく、本発明の主旨を逸脱しない限り種々の変更は可能である。

【0093】

【発明の効果】以上述べたように本発明は普通紙、マット紙および光沢紙など媒体を選ばず、混色が生じにく

(16)

29

く、十分な発色のある印字が可能であり、さらに吐出安定性、保存安定性、耐水性、耐ガス性および耐光性に優

30

れるインクジェット記録用インクおよびインクジェット記録装置を提供するところにある。

フロントページの続き

F ターム (参考) 2C056 FC01

2H086 BA01 BA53 BA55 BA59 BA62

4J037 AA02 AA08 AA30 CC13 CC16

CC25 CC27 CC28 CC30 DD24

EE02 EE12 EE43 FF15

4J039 AD03 AD09 AE06 AE08 AE09

AE10 AE11 BA04 BA12 BA13

BC07 BC09 BC13 BC14 BC15

BC33 BC40 BC41 BC50 BC51

BC60 BE01 BE12 BE22 CA06

EA14 EA35 EA36 EA38 EA39

EA42 EA44 EA46 EA47 GA24

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-053740

(43)Date of publication of application : 24.02.1998

(51)Int.Cl.

C09D 11/02

C09D 11/02

C09D 11/00

(21)Application number : 08-227600

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 08.08.1996

(72)Inventor : NAGAI KIYOFUMI
KOJIMA AKIO
IGARASHI MASATO
KONISHI AKIKO
MOCHIZUKI HIROTAKA
KOYANO MASAYUKI
YAMADA IKUKO
TSUYUKI TAKANORI

(54) RECORDING INK AND METHOD FOR RECORDING THEREWITH

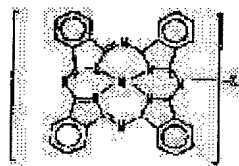
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a recording ink improved in hue and color reproducibility and giving images reduced in blotting and improved in water resistance and light resistance by mixing a specified water-dispersible or -soluble colorant with a specified dispersant, water and a water-soluble organic solvent.

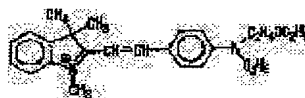
SOLUTION: A water-dispersible or -soluble colorant comprising a quinacridone pigment represented by formula I (wherein R1 and R2 are each a halogen or H), a phthalocyanine pigment represented by formula II (wherein M is copper, iron, nickel or H; X is H or a halogen; and p is 0-8) and a polymeric dye having an average molecular weight of 500-150,000 and obtained by forming a salt from a sulfo-containing polymer and a basic dye represented by formula III or IV is mixed with a dispersant comprising a polymer having hydrophilic moiety and a hydrophobic moiety and/or a surfactant having a 6C or higher alkyl, a hydrophilic organic solvent, water and optionally a nonionic surfactant having a polyoxyalkylene group and a urea (derivative) to obtain a recording ink.



I



II



III



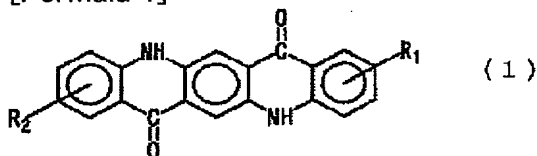
IV

CLAIMS

[Claim(s)]

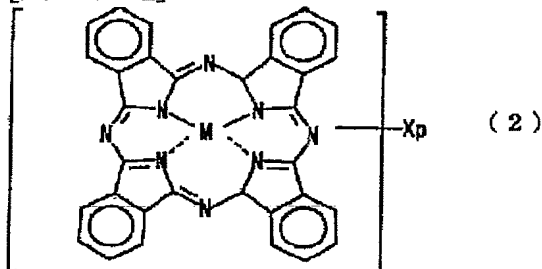
[Claim 1] In the ink for record which uses as a principal component the coloring agent, the water, and the water-soluble organic solvent which distribute or dissolve in water As a coloring agent The average molecular weight 5000 thru/or the macromolecule color of 150,000 which comes to carry out salt formation of the basic dye to the high molecular compound which has at least one sort and sulfonic group of the phthalocyanine pigment expressed with the Quinacridone system pigment and the following general formula (2) which are expressed with the following general formula (1) is contained in coincidence. Ink for record characterized by containing the surfactant which has the high molecular compound which has a hydrophilic part and a hydrophobic part as a dispersant, and/or a with a carbon numbers of six or more alkyl group.

[Formula 1]



(R1 and R2 express an alkyl group, a halogen atom, or a hydrogen atom among a formula.)

[Formula 2]



(M expresses copper, iron, nickel, or a hydrogen atom among a formula, and X expresses a hydrogen atom or a halogen atom.) p expresses the integer of 0 to 8.

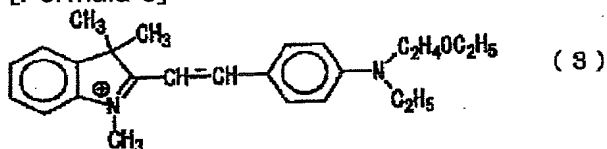
[Claim 2] Ink for record according to claim 1 characterized by containing the nonionic surfactant which has a polyoxyalkylene group as at least one sort of a surfactant.

[Claim 3] Ink for record according to claim 1 or 2 characterized by the particle diameter of a pigment being 0.01 micrometers thru/or 0.1 micrometers.

[Claim 4] Ink for record according to claim 1, 2, or 3 characterized by particle diameter containing a titanium oxide particle 0.1 micrometers or less with a pigment and a giant-molecule color.

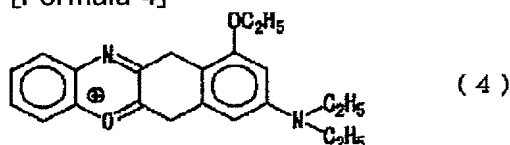
[Claim 5] Ink for record according to claim 1, 2, 3, or 4 characterized by for a pigment being the Quinacridone system pigment expressed with a general formula (1), and a macromolecule color being a macromolecule color to which it comes to carry out salt formation of the basic dye expressed with the following chemical formula (3) by the high molecular compound which has a sulfonic group.

[Formula 3]



[Claim 6] Ink for record according to claim 1, 2, 3, or 4 characterized by for a pigment being a phthalocyanine pigment expressed with a general formula (2), and a macromolecule color being a macromolecule color to which it comes to carry out salt formation of the basic dye expressed with the following chemical formula (4) by the high molecular compound which has a sulfonic group.

[Formula 4]



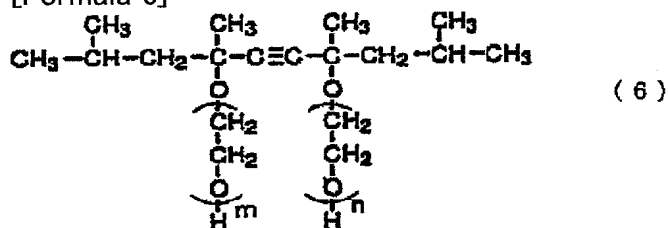
[Claim 7] Ink for record according to claim 2, 3, 4, 5, or 6 characterized by the nonionic surfactant which has a polyoxyalkylene group being at least one sort of a surfactant expressed with the following general formula (5), (6), (7), and (8).

[Formula 5]



(R3 expresses among a formula the carbon number 6 which may branch thru/or the chain of 14, and k expresses the integer of 5 to 20.)

[Formula 6]



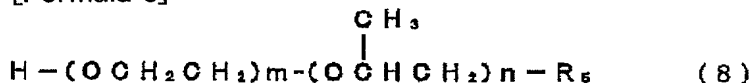
(n expresses the integer of m and 0 to 20 among a formula.)

[Formula 7]



(R4 expresses among a formula the carbon number 6 which may branch thru/or the chain of 14, and n expresses the integer of 5 to 20.)

[Formula 8]



(R5 expresses among a formula the carbon number 6 which may branch thru/or the chain of 14, and m and n express the integer of 0 to 20.) However, neither m nor n is set to 0.

[Claim 8] Ink for record according to claim 1, 2, 3, 4, 5, 6, or 7 characterized by being the giant-molecule color which comes to carry out salt formation of the basic dye to the high molecular compound with which a giant-molecule color consists of a copolymer which has p-styrene sulfonic acid, hydroxyethyl methacrylate, or hydroxyethyl acrylate as a base unit.

[Claim 9] Ink for record according to claim 2, 3, 4, 5, 6, 7, or 8 characterized by containing at least one sort of a urea and a urea derivative with a nonionic surfactant.

[Claim 10] Ink for record according to claim 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, or 9 characterized by containing at least one sort of a pyrrolidone derivative as a water-soluble organic solvent.

[Claim 11] The record approach characterized by making claim 1 thru/or the ink for

record of 10 fly as a minute drop with heat energy or mechanical energy, and Stockigt sizing degree forming the image beyond resolution 10 dot/mm x 10 dot/mm in the record form for 3 seconds or more in the ink for record 2.0 g/m² thru/or by making it adhere two times 20 g/m.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the ink for record suitable for especially ink jet record, and the ink for ink jet record in which the property which was further excellent especially as an object for color picture formation to the so-called regular paper is shown about the ink for record suitable for using for ink jet record, aqueous writing materials, a recorder, or a pen plotter. Moreover, this invention relates to the record approach which used the ink for record.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, an ink jet printer spreads from advantages, such as low noise and a low running cost, and the force RAPU linter printable in a regular paper is also thrown into the commercial scene. In such an ink jet printer, although it is required to satisfy the color reproduction nature of a color picture, the water resisting property of an image, drying [lightfastness and drying / of an image], image blot prevention, regurgitation dependability, etc., it is difficult to satisfy these all.

[0003] In forming a color picture with an ink jet printer, even if a clear image is formed in yellow, a Magenta, and the monochrome printing section of cyanogen, there is a fault that the clear nature of an image falls that it is easy to generate an image blot in red, Green, and 2 blue color pile parts. Since it is raising drying [of a record image] by raising the permeability of the recording ink to the recording paper like JP,55-29546,A in drying the record image by ink jet record without using an anchorage device especially, a blot of an image becomes remarkable with the recording paper to be used, and there is a fault that the clear nature of an image falls. Moreover, by making JP,60-23793,B contain dialkyl sulfo succinate as a surface active agent in the ink for ink jet record Although lessening the fall of the clear nature of an image is indicated while raising drying [of the record image by ink jet record] With the recording paper to be used, there is fault that the diameter of a pixel is remarkable, the fall of difference image concentration is also remarkable, and the clear nature of an image falls. Moreover, a surfactant decomposes [the ink for record] by the alkali side, the effectiveness of a surfactant is lost during preservation of the ink for record, sediment arises in the ink for record and it has the fault that lifting regurgitation dependability falls the jam up of a nozzle etc. in an ink jet printer.

[0004] Furthermore, although raising drying [of the record image by ink jet record] by making the ink for ink jet record contain the strong base nature matter is indicated by JP,56-57862,A Although it is effective in raising drying when an image is formed in the acid paper by which rosin size was carried out, the effectiveness of the improvement in drying is not seen with the recording paper using the alkyl ketene dimer or the alkenyl sulfo succinic acid as a sizing compound. Moreover, acid paper also has the fault that the effectiveness of the improvement in drying is not seen, in 2 color pile parts in a record image. Moreover, JP,1-203483,A is made to contain a polyhydric-alcohol derivative and pectin in the ink for record, and although preventing a blot of a record image by the pectin as a thickener is indicated, since pectin is a nonionic compound which makes a hydroxyl group a hydrophilic group, it has the fault that the regurgitation dependability after a printing pause is missing.

[0005] On the other hand, although amelioration of the color used for the ink for ink jet record is performed in order to usually reconcile the color reproduction nature of a color picture, lightfastness, and a water resisting property in the paper, it is difficult to raise the lightfastness of a record image, and a water resisting property, and to obtain a color with high regurgitation dependability. Moreover, in order to acquire the water resisting property of a record image, and lightfastness, various things for which a

pigment is used are also tried, but since a problem is in a color tone, it is not adopted except the large-sized plotter with which especially the present condition requires lightfastness. Moreover, when a pigment is used, blinding occurs with the ink jet printer corresponding to high-resolution-izing of a record image etc., and there is also a problem that regurgitation dependability is missing.

[0006] Then, although mixing and using a pigment and a color in order to improve a color tone, and to raise the color reproduction nature of a color picture and to improve the lightfastness of an image, and a water resisting property and regurgitation dependability is indicated by JP,60-45668,B, JP,6-100812,A, etc. The former of the lightfastness of a color is inadequate, and neither the permeability of the ink to a regular paper nor color enhancement is necessarily enough, and although lightfastness is enough compared with the former, color enhancement's is inadequate, and by it, it has difficulties, like blue coloring is especially somber. [of the latter] Moreover, although the ink for record using the macromolecule color which has the sulfonic group by which salt formation was carried out by basic dye is indicated by JP,60-38481,A and JP,60-38482,A, these have the fault that that lightfastness is inadequate and it is easy to generate blinding with an ink jet printer etc. regurgitation dependability is missing. As mentioned above, in the former, it excelled in the color tone, and color reproduction nature was good and it was difficult to obtain the ink for record which image blots are also few clear images, and can form enough images of a water resisting property and lightfastness, especially the ink for record with the high regurgitation dependability in ink jet record.

[0007]

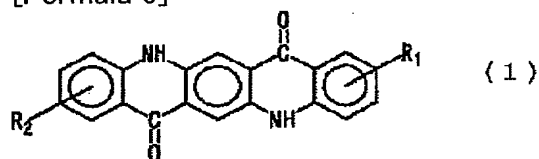
[Problem(s) to be Solved by the Invention] Then, the 1st technical problem of this invention is to offer the ink for record which was excellent in the color tone, and whose color reproduction nature was good, and the image blot could also form [could solve such a trouble, and] few clear images, and was excellent in the water resisting property of an image, and lightfastness. It is in offering the ink for record which can form the image which was excellent in the color reproduction nature of secondary colors, such as blue, Green, and Green, and excelled [sheet / for over head projectors / transparence] in transparency especially. The distributed stability of a coloring agent is good, and is excellent in preservation stability, and especially the 2nd technical problem of this invention has it in offering the ink for record with the high regurgitation dependability in ink jet record also in after prolonged preservation and a printing pause. The 3rd technical problem of this invention has the high permeability over the regular paper of the ink for record, and is to offer the ink for record which it excels in drying [of the formed image], and a blot of an image is prevented, and can form a clear image. The 4th technical problem of this invention is to offer the ink for record of the Magenta color excellent in color reproduction nature, and the ink for record of a cyanogen color. Furthermore, the 5th technical problem of this invention is excellent in a water resisting property and lightfastness, and its color reproduction nature is good and it is to offer the ink jet record approach which can form the image excellent in clear nature with high resolution.

[0008]

[Means for Solving the Problem] In the ink for record which uses as a principal component the coloring agent, the water, and the water-soluble organic solvent which distribute or dissolve the above-mentioned technical problem of this invention in water As a coloring agent The average molecular weight 5000 thru/or the macromolecule color of 150,000 which comes to carry out salt formation of the basic dye to the high molecular compound which has at least one sort and sulfonic group of the phthalocyanine pigment expressed with the Quinacridone system pigment and the following general formula (2) which are expressed with the following general formula (1) is contained in coincidence. It is attained by the ink for record characterized by

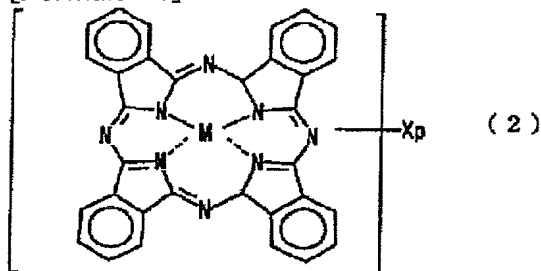
containing the surfactant which has the high molecular compound which has a hydrophilic part and a hydrophobic part as a dispersant, and/or a with a carbon numbers of six or more alkyl group.

[Formula 9]



(R1 and R2 express an alkyl group, a halogen atom, or a hydrogen atom among a formula.)

[Formula 10]



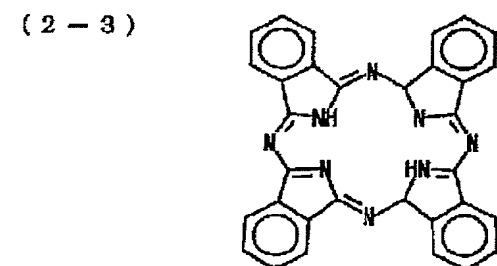
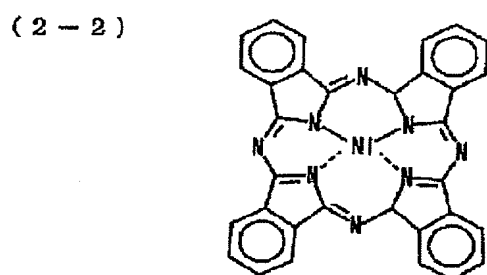
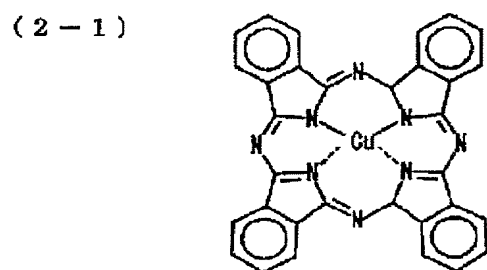
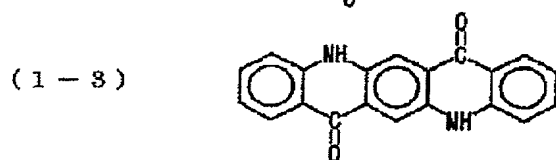
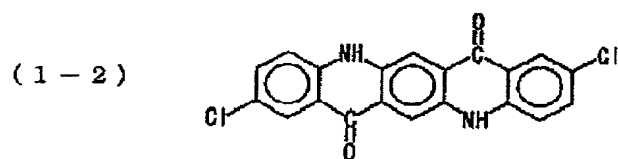
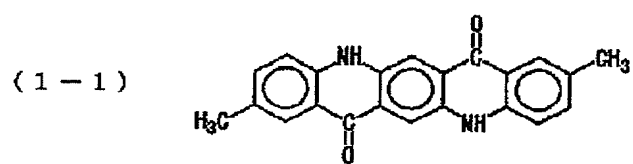
(M expresses copper, iron, nickel, or a hydrogen atom among a formula, and X expresses a hydrogen atom or a halogen atom.) p expresses the integer of 0 to 8.

[0009] By using the average molecular weight 5000 thru/or the macromolecule color of 150,000 to which the high molecular compound which has at least one sort and sulfonic group of the phthalocyanine pigment expressed with the Quinacridone system pigment and the following general formula (2) which are expressed with the following general formula (1) as a coloring agent comes to carry out salt formation of the basic dye according to this invention, it excels in a color tone, and color reproduction nature is good and can form the image excellent in a water resisting property and lightfastness. Moreover, by making the surfactant which has the high molecular compound which had a hydrophilic part and a hydrophobic part in the ink for record containing this coloring agent as a dispersant, and/or a with a carbon numbers of six or more alkyl group contain, the ink for record which raised the distributed stability of a coloring agent and was excellent in preservation stability can be obtained, and ink jet record with high regurgitation dependability can be performed after prolonged preservation and a printing pause. Furthermore, by making the surfactant which has the high molecular compound which had a hydrophilic part and a hydrophobic part as a dispersant, and/or a with a carbon numbers of six or more alkyl group contain, while being able to raise drying [of the image which raised the permeability over the regular paper of the ink for record, and was formed], the clear image by which the blot of an image was prevented can be formed.

[0010] Although what is shown in following Table 1 and 2 can be mentioned as an example of a phthalocyanine pigment expressed with the Quinacridone system pigment and general formula (2) which are expressed with a general formula (1), it is not limited to these.

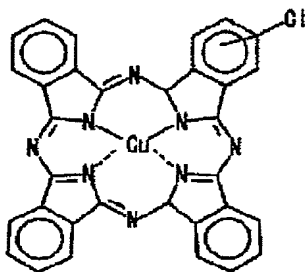
[0011]

[Table 1]

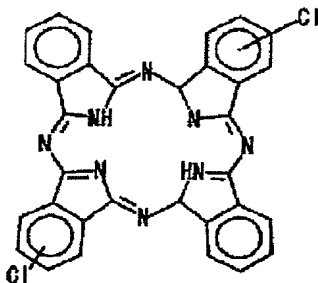


[0012]
[Table 2]

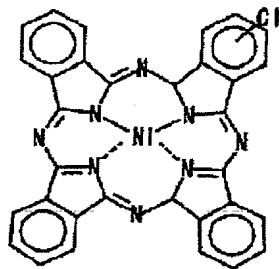
(2 - 4)



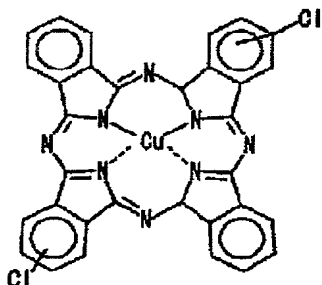
(2 - 5)



(2 - 6)

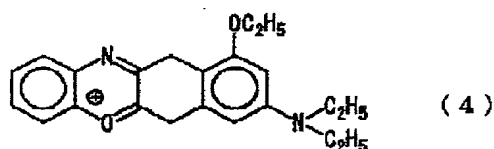
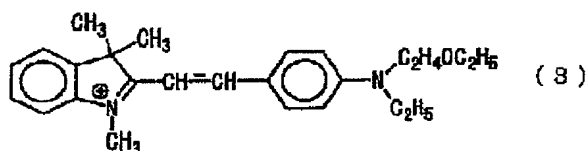


(2 - 7)



[0013] Moreover, the macromolecule color to which it comes to carry out salt formation of the basic dye expressed with the following chemical formula (3) or (4) by the high molecular compound which has a sulfonic group and a hydroxyl group especially as the average molecular weight 5000 which comes to carry out salt formation of the basic dye to the high molecular compound which has a sulfonic group thru/or a macromolecule color of 150,000 is desirable.

[Formula 11]

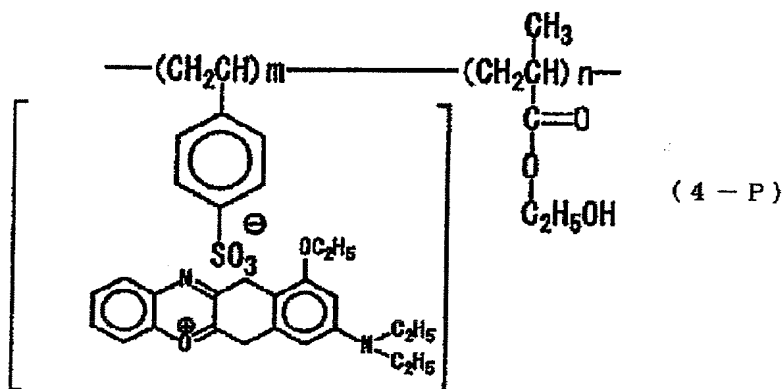
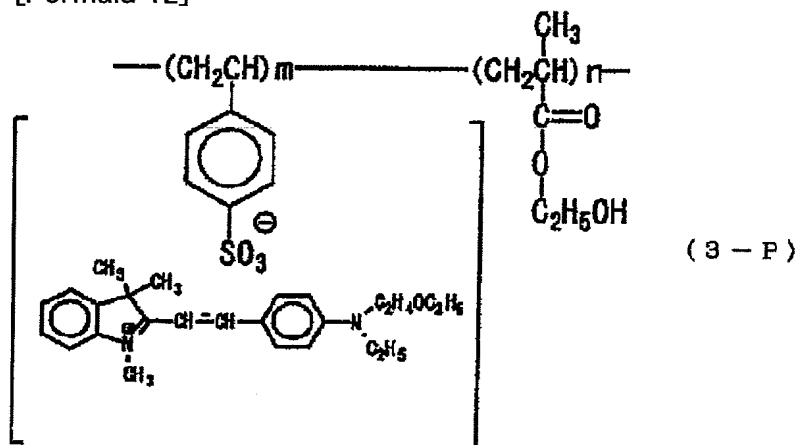


[0014] Furthermore, a copolymer with p-styrene sulfonic acid, hydroxyalkyl methacrylate, or hydroxyalkyl acrylate is specifically used as a high molecular compound which has a sulfonic group. The macromolecule color to which it comes to carry out salt formation of the basic dye expressed with the above-mentioned chemical formula (3) or (4) to this is desirable. The macromolecule color to which it comes to carry out salt formation of the basic dye especially expressed with the above-mentioned chemical formula (3) or (4) to this using a copolymer with p-styrene sulfonic acid, hydroxyethyl methacrylate, or hydroxyethyl acrylate is desirable. By using a copolymer with p-styrene sulfonic acid, hydroxyalkyl methacrylate, or hydroxyalkyl acrylate as a high molecular compound which has a sulfonic group, the ink for record excellent in especially distributed stability can be obtained.

[0015] About the example of a macromolecule color, although shown, they are not the following chemical formula (3-P) or (4-P) the thing limited to these.

[0016]

[Formula 12]



[0017] As for such a macromolecule color, it is desirable to use what removed the

mineral salt impurity of NaCl, Na₂SO₄, and CaCO₃ grade by being able to manufacture with the conventional method indicated by JP,60-385482,A etc., and refining this using a reverse osmotic membrane or ion exchange resin. By removing a mineral salt impurity, generating of the blinding of the head in an ink jet printer or the blinding in the filter in a printer can be prevented, and regurgitation dependability can be raised.

[0018] By using the macromolecule color which comes to carry out salt formation of the basic dye to the high molecular compound which has a sulfonic group with the phthalocyanine pigment expressed with the Quinacridone system pigment expressed with said general formula (1), or said general formula (2), saturation improves and it excels in a color tone, and color reproduction nature can be good and can obtain the ink for record excellent in the water resisting property of an image, and lightfastness. The macromolecule color to which it comes especially to carry out salt formation of the basic dye expressed with the above-mentioned chemical formula (3) by the high molecular compound which has the Quinacridone system pigment expressed with said general formula (1) as a coloring agent, and a sulfonic group in the ink for record of this invention, For example, by using the macromolecule color expressed with the above-mentioned chemical formula (3-P), it excels in a color tone, and color reproduction nature is good and can obtain the ink for record of the Magenta color excellent in the water resisting property of an image, and lightfastness. Moreover, by using the macromolecule color to which it comes to carry out salt formation of the basic dye expressed with the above-mentioned chemical formula (4) by the phthalocyanine pigment expressed with said general formula (2) as a coloring agent, and the high molecular compound which has a sulfonic group, for example, the macromolecule color expressed with the above-mentioned chemical formula (4-P), it excels in a color tone, and color reproduction nature is good and can obtain the ink for record of the cyanogen color excellent in the water resisting property of an image, and lightfastness.

[0019] Other pigments may be used together with the phthalocyanine pigment expressed with the Quinacridone system pigment expressed with said general formula (1), or said general formula (2) as a coloring agent in this invention. As such a pigment, an azo system, a phthalocyanine system, an anthraquinone system, A dioxazine system, an indigo system, a thioindigo system, a perylene system, an iso in DORENON system, Organic pigments, such as aniline black, an azomethine system, a rhodamine B lake pigment, and carbon black, Or inorganic pigments, such as ferrous oxide, titanium oxide, a calcium carbonate, a barium sulfate, an aluminum hydroxide, barium yellow, Berlin blue, cadmium red, chrome yellow, and a metal powder, are mentioned.

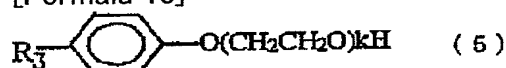
[0020] As particle diameter of the Quinacridone system pigment expressed with a general formula (1), the phthalocyanine pigment expressed with a general formula (2), and other pigments If 0.01 micrometers – 0.1 micrometers are desirable and becomes smaller than 0.01 micrometers, obliterating power will decline and image concentration will become low. Moreover, when lightfastness falls and it uses with a macromolecule color, the lightfastness of an image becomes equivalent to the lightfastness of the image in the ink for record of the conventional color system, and the amelioration effectiveness over the lightfastness of an image is not acquired. Moreover, if 0.1 micrometers is exceeded, the blinding of the head in an ink jet printer and the blinding in the filter in a printer will occur, and regurgitation dependability will come to fall. Furthermore, when particle diameter uses together titanium oxide 0.1 micrometers or less with the phthalocyanine pigment expressed with the Quinacridone system pigment expressed with said general formula (1), or said general formula (2), the lightfastness of an image can be raised more.

[0021] Next, the dispersant used in this invention is explained. As a pigment agent which consists of a high molecular compound which has a hydrophilic part and a hydrophobic part As a hydrophilic giant molecule, by the natural system, gum arabic,

TORAGANGAMU, good AGAMU, Karaya gum, low force SUTOBINGAMU, arabino GARAKUTON, pectin, Vegetable macromolecules, such as KUINSU seed starch, an alginic acid, a carrageenan, By microorganism system giant molecules, such as animal system giant molecules, such as seaweed system giant molecules, such as an agar, gelatin, casein, albumin, and a collagen, xanthene gum, and a dextran, and the semisynthesis system Methyl cellulose, ethyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, Fibrin system macromolecules, such as hydroxypropylcellulose and a carboxymethyl cellulose, Starch system macromolecules, such as sodium carboxymethyl starch and sodium starch phosphate, By seaweed system macromolecules, such as sodium alginate and propylene glycol alginate, and the pure composition system Vinyl system macromolecules, such as polyvinyl alcohol, a polyvinyl pyrrolidone, and polyvinyl methyl ether, The polyacrylamide non-constructing a bridge, polyacrylic acid, and its alkali-metal salt, Acrylic resin, such as water-soluble styrene acrylic resin, water-soluble styrene maleic resin, Water-soluble vinyl naphthalene acrylic resin, water-soluble vinyl naphthalene maleic resin, A polyvinyl pyrrolidone, polyvinyl alcohol, the alkali-metal salt of beta-naphthalene sulfonic-acid formalin condensate, The high molecular compound which has the salt of cationic functional groups, such as the fourth class ammonium and an amino group, in a side chain can be mentioned, and naturally-occurring-polymers compounds, such as a shellac, can also be used.

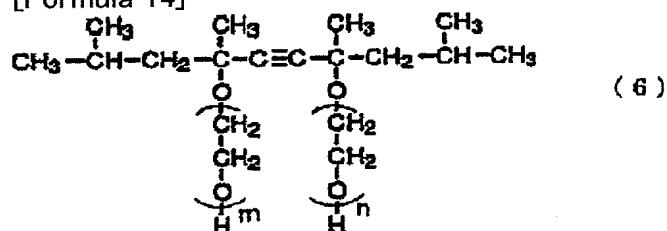
[0022] Moreover, as a surfactant which has a with a carbon numbers of six or more alkyl group, the nonionic surfactant which has a polyoxyalkylene group is desirable, and the polyoxyethylene polyoxypropylene alkyl ether expressed with the polyoxyethylene alkyl ether or the following general formula (8) expressed with the polyoxyethylene alkyl phenyl ether expressed especially with the following general formula (5), the acetylene glycol system surfactant expressed with the following general formula (6), and the following general formula (7) is desirable. By using these nonionic surfactants, the image which the permeability of the ink for record to the recording papers, such as a regular paper, was raised, and drying [of an image] was raised, and prevented the blot of an image, and was excellent in clear nature can be formed.

[Formula 13]



(R3 expresses among a formula the carbon number 6 which may branch thru/or the chain of 14, and k expresses the integer of 5 to 20.)

[Formula 14]



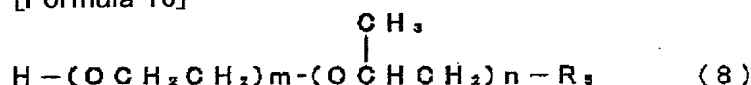
(n expresses the integer of m and 0 to 20 among a formula.)

[Formula 15]



(R4 expresses among a formula the carbon number 6 which may branch thru/or the chain of 14, and n expresses the integer of 5 to 20.)

[Formula 16]



(R5 expresses among a formula the carbon number 6 which may branch thru/or the chain of 14, and m and n express the integer of 0 to 20.) However, neither m nor n is set to 0.

[0023] An alkyl group, an alkenyl radical, etc. are mentioned as a chain of the above R3, R4, and R5. The image which the wettability on the ink for record and front faces of the recording paper, such as a regular paper, could be raised more, the permeability of the ink for record to the recording paper was raised, and drying [of a record image] was raised, and prevented the blot of an image, and was excellent in clear nature can be formed by making surface tension of the ink for record into 50 or less mN/m especially using these surfactants.

[0024] In addition, the above-mentioned surface tension is an index which shows the permeability to the recording paper of the ink for record, especially surface formation is carried out, and shows the dynamic surface tension in the short time amount for 1 or less second, and differs from the static surface tension measured by saturation time. Although all can be used if it is the approach of measuring the dynamic surface tension for 1 or less second conventionally by the well-known approach indicated by JP,63-31237,A etc. as a measuring method, the value which the Wilhelmy type hung here and was measured using the plate type surface tension balance shows. Supposing the value of surface tension has 50 or less desirable mN/m and it considers especially as 40 or less mN/m, drying [of the further excellent image] will be acquired.

[0025] Moreover, if the macromolecule color to which it comes to carry out salt formation of said pigment and basic dye as a coloring agent is used, after being able to obtain the ink for record which whose distributed stability of a coloring agent improved according to solubilization with the polyoxyethylene chain of the nonionic surfactant which has a polyoxyalkylene group, and was excellent in preservation stability and saving the ink for record for a long period of time, regurgitation dependability is high, and ink-jet record without image degradation can be performed. Furthermore, if urea derivatives, such as a urea, a hydroxyethyl urea, or a dihydroxyethyl urea, are used with the above-mentioned nonionic surfactant, by the interaction between said macromolecule colors and nonionic surfactants becoming weaker, and easing a meeting of a macromolecule color, the permeability over the detail paper of the ink for record can be raised, and the mothball nature of the ink for record and the regurgitation dependability in ink jet record can be improved further. As an addition of these ureas or a urea derivative, 0.1 - 5% of the weight of the ink for record is desirable. If fewer than 0.1 % of the weight, it is ineffective, and if 5 % of the weight is exceeded, the viscosity change at the time of moisture evaporation will be affected, and fall ***** has the regurgitation dependability after a printing pause.

[0026] Although many above components are distributed or dissolved in water, in order that the ink for record of this invention may prevent the desiccation at the time of storage of the ink for record, it is the purpose for raising the distributed stability and dissolution stability of a coloring agent etc., and the water-soluble organic solvent is added by the ink for record of this invention.

[0027] As such a water-soluble organic solvent, for example Ethylene glycol, A diethylene glycol, triethylene glycol, a polyethylene glycol, A polypropylene glycol, 1,5-pentanediol, 1, 6 hexandiol, Glycerol, 1 and 2, 6-hexane trio-RU, 1 and 2, 4-butane triol, Polyhydric alcohol, such as 1, 2, 3-butane triol, and PETORI oar Ethylene glycol monoethyl ether, ethylene glycol monobutyl ether, The diethylene-glycol monomethyl ether, diethylene glycol monoethyl ether, The diethylene-glycol monobutyl ether, the tetraethylene glycol monomethyl ether, Polyhydric-alcohol alkyl ether, such as the propylene glycol monoethyl ether Polyhydric-alcohol aryl ether, such as ethylene glycol monophenyl ether and ethylene glycol mono-benzyl ether, A N-methyl-2-pyrrolidone, an N-hydroxyethyl-2-pyrrolidone, Nitrogen-containing heterocyclic

compounds, such as 2-pyrrolidone, 1, 3-dimethyl imidazolidinone, and epsilon caprolactam, Amides, such as a formamide, N-methyl formamide, and N,N-dimethylformamide Monoethanolamine, diethanolamine, triethanolamine, Amines, such as a monoethyl amine, diethylamine, and triethylamine, sulphur-containing compounds, such as dimethyl sulfoxide, a sulfolane, and thiodiethanol, propylene carbonate, ethylene carbonate, gamma-butyrolactone, etc. can be illustrated, and these water-soluble organic solvents are independent — or more than one can be mixed and it can use.

[0028] In these especially a water-soluble desirable organic solvent A diethylene glycol, Thiodiethanol, polyethylene glycols 200-600, triethylene glycol, Glycerol, 1 and 2, 6-hexane triol, 1 and 2, 4-butane triol, PETORI oar, 1,5-pentanediol, a N-methyl-2-pyrrolidone, It is N-hydroxyethyl-2-pyrrolidone, 2-pyrrolidone, 1, and 3-dimethyl imidazolidinone etc. [while raising the distributed stability and dissolution stability of a coloring agent by using these water-soluble organic solvents, after being able to control moisture evaporation, being able to prevent desiccation of the ink for record and saving the ink for record for a long period of time] Moreover, when prolonged printing is stopped, ink jet record excellent in regurgitation dependability can be performed. Moreover, when pyrrolidone derivatives, such as an N-hydroxyethyl-2-pyrrolidone, are especially added in the ink for record, raising the distributed stability of a coloring agent, especially a pigment and the compatibility over a record form can be raised. After this saves the ink for record for a long period of time, the clear image which could perform ink jet record with still higher regurgitation dependability in ink jet record, and whose concentration was high in the record form, and was excellent in it at the homogeneity of a dot can be formed.

[0029] In order to adjust surface tension to the ink for record of this invention Moreover, said general formula (5), In addition to the surface active agent expressed with (6), (7), or (8), the diethylene-glycol monophenyl ether, Ethylene glycol monophenyl ether, ethylene glycol monoallyl ether, The diethylene-glycol monophenyl ether, the diethylene-glycol monobutyl ether, Alkyl or aryl ether of polyhydric alcohol, such as the propylene glycol monobutyl ether and the tetraethylene glycol chlorophenyl ether, Lower alcohol, such as a polyoxyethylene polyoxypropylene block copolymer, a fluorochemical surfactant or ethanol, and 2-propanol, can be added, and especially the diethylene-glycol monobutyl ether is desirable.

[0030] As a coloring matter of this invention, other colors other than said pigment and a macromolecule color can be mixed and used if needed. That a water resisting property and lightfastness excelled [that] in the water soluble dye classified into acid dye, a substantivity color, basic dye, reactive dye, and the food color in a Color Index as such a color is used. These are added in the range in which effectiveness, such as color reproduction nature, a water resisting property, and lightfastness, is not alienated.

[0031] If these colors are mentioned concretely, as acid dye and the food color C. The I. acid yellow 17, 23, 42, 44, and 79,142, C.I. acid red 1, 8, 13, 14, 18, 26, 27, 35, 37, 42, 52, 82, 87, 89, 92, 97, 106, 111, 114, 115, 134, 186, 249, and 254, As 289, the C.I. acid blues 9, 29, 45, and 92,249, the C.I. acid blacks 1, 2, 7, 24, 26, and 94, the C.I. hood yellow 3 and 4, the C.I. hood red 7, 9, and 14, the C.I. hood blacks 1 and 2, and a substantivity color C. The I. direct yellow 1, 12, 24, 26, 33, 44, 50, and 86,120,132,142,144, C.I. direct red 1, 4, 9, 13, 17, 20, 28, 31, 39, 80, 81, 83, and 89,225,227, C. I. direct Orange 26, 29, and 62,102, the C.I. direct blues 1, 2, 6, 15, 22, 25, 71, 76, 79, 86, 87, 90, and 98,163,165,199,202, C.I. direct blacks 19, 22, 32, 38, 51, and 56, As 71, 74, 75, 77,154,168,171, and basic dye C. I. BASIC yellow 1, 2, 11, 13, 14, 15, 19, 21, 23, 24, 25, 28, 29, 32, 36, 40, 41, 45, and 49, 51, 53, 63, 64, 65, 67, 70, 73, 77, 87 and 91, C.I. BASIC red 2, 12, and 13, 14, 15, 18, 22, 23, 24, 27, 29, 35, 36, 38, 39, 46, 49, 51, 52, 54, 59, 68, 69, 70, 73, 78, 82,102,104,109,112, the C.I. BASIC blues 1, 3, 5, 7,

9, 21, 22, and 26, As 35, 41, 45, 47, 54, 62, 65, 66, 67, 69, 75, 77, 78, 89, 92, 93, 105, 117, 120, 122, 124, 129 and 137, 141, 147, 155, the C.I. BASIC blacks 2 and 8, and reactive dye C. The I. reactive blacks 3, 4, 7, 11, 12, and 17, the C.I. reactive yellow 1, 5, 11, 13, 14, 20, 21, 22, 25, 40, 47, 51, 55, 65, and 67, C.I. reactive red 1, 14, 17, 25, 26, 32, and 37, 44, 46, 55, 60, 66, 74, 79, 96, 97, the C.I. reactive blues 1, 2, 7, 14, 15, 23, 32, 35, 38, 41, 63, and 80, and 95 grades can be used, and especially acid dye and a substantivity color are desirable.

[0032] Furthermore, in the ink for record of this invention, the additive known conventionally, for example, a preservation-from-decay antifungal agent, a rust-proofer, pH regulator, a water-soluble ultraviolet ray absorbent, or a water-soluble infrared absorption agent can be added.

[0033] As a preservation-from-decay antifungal agent, sodium dehydroacetate, sodium sorbate, 2-pyridine thiol-1-oxide sodium, sodium benzoate, pentachlorophenol sodium, etc. can be used, and an acid sulfite, a sodium thiosulfate, thiodiglycolic acid Amon, a diisopropyl AMMONIUM nit light, pentaerythritol tetranitrate, a dicyclohexyl ammonium nit light, etc. can be used as a rust-proofer.

[0034] If a bad influence can be adjusted to ***** and pH can be adjusted to the ink for record prepared as a pH regulator six or more, the matter of arbitration can be used and the carbonate of alkali metal, such as the 4th class ammonium hydroxides, such as a hydroxide of alkali metals, such as amines, such as diethanolamine and triethanolamine, a lithium hydroxide, a sodium hydroxide, and a potassium hydroxide, and ammonium hydroxide, the 4th class phosphonium hydroxide or a lithium carbonate, a sodium carbonate, and potassium carbonate, etc. will be mentioned as the example. Moreover, as a chelating reagent, ethylenediaminetetraacetic acid sodium, nitrilotriacetic acid sodium, hydroxyethyl ethylenediamine triacetic acid sodium, diethylenetriamine pentaacetic acid sodium, URAMIRU sodium diacetate, etc. can be used, for example.

[0035] In order to perform ink jet record using the ink for record of this invention The ink for record is made to breathe out with heat energy or mechanical energy from the detailed delivery of for example, the diameter of 20-60 micrometer. By ** in which weight makes it fly by the rate 5 - 20 m/s as a drop of 10ng-160ng, Stockigt sizing degree forms the record form for 3 seconds or more in the so-called regular paper for 3 seconds or more, and Stockigt sizing degree forms an image Color reproduction nature is good and can form the image excellent in clear nature with high resolution. Moreover, as ink coating weight on the record form side at this time, 2 g/m² to 25 g/m² is desirable, and good image concentration can be secured, without making a record form produce change by curl or water absorption of paper called flapping according to this coating weight. Especially, Stockigt sizing degree can form the image of the high resolution beyond resolution 10 dot/mm x 10 dot/mm by making the ink for record adhere to the record form for 3 seconds or more two times 20 g/m from 2.0 g/m². Furthermore, the image excellent in color reproduction nature or transparency can be formed in the transparence sheet for over head projectors (OHP) by using the ink for record of this invention.

[0036]

[Example] An example explains this invention below.

[0037] an example 1 — the churning dissolution of the constituent of the following formula was carried out using the dispersion liquid which distributed the pigment first shown in said table 1 (1-1) with the ultrasonic homogenizer under existence of a dispersant, and set particle diameter to 0.1 micrometers or less, it adjusted so that pH might be set to 7.5 with 10% water solution of lithium hydroxides, and this was filtered with the 0.45-micrometer Teflon filter, and the ink for record was obtained.

The pigment shown in said table 1 (1-1) 2 The macromolecule color of the weight %
aforementioned chemical formula (3-P) 4 Weight % styrene acrylic-acid polymer 0.4 %

of the weight Glycerol 5 Weight % N-hydroxyethyl pyrrolidone 10 Surfactant of a weight % general formula (5) ($R_3=C_9H_{19}$, $k=18$) 2 Surfactant of a weight % general formula (5) ($R_3=C_9H_{19}$, $k=10$) 1 Weight % sodium dehydroacetate 0.2 % of the weight Ion exchange water Residue [0038] The ink for record was obtained like the example 1 using the example 2 following constituent except having adjusted pH to 6.8 by the sodium hydroxide.

The pigment shown in said table 1 (2-1) 1.2 % of the weight The macromolecule color of said chemical formula (4-P) 4 weight % — 1 and 2 — 6-hexane triol 4 Weight % 1,5-pentanediol 8 Weight % N-methyl-2-pyrrolidone 10 Surfactant of a weight % general formula (6) ($m, n=20$) 1.2 % of the weight The surfactant of a general formula (6) ($m, n=10$) 1 Weight % sodium alginate 0.05 % of the weight Urea 5 Weight % 2-pyridine thiol-1-oxide sodium 0.2 % of the weight Ion exchange water Residue [0039] The ink for record was obtained like the example 1 using the example 3 following constituent except the lithium hydroxide having adjusted pH to 8.5.

The pigment shown in said table 1 (1-2) 1 The macromolecule color of the weight % aforementioned chemical formula (3-P) 0.5 % of the weight Titanium oxide (particle diameter of 0.1 micrometers) 0.3 % of the weight Diethylene glycol 5 Weight % glycerol 5 Weight % N-hydroxyethyl pyrrolidone 10 Weight % styrene acrylic-acid polymer 0.5 % of the weight Surface active agent of a general formula (7) ($R_4=C_9H_{19}$, $n=12$) 2 Weight % sodium dehydroacetate 0.2 % of the weight Ion exchange water Residue [0040] The ink for record was obtained like the example 1 using the example 4 following constituent except the lithium hydroxide having adjusted pH to 9.5.

The pigment shown in said table 1 (2-3) 1.0 % of the weight The macromolecule color of said chemical formula (4-P) 2.2 % of the weight Ethylene glycol 5 Weight % glycerol 2 Weight % 1,5-pentanediol 8 Weight % 2-pyrrolidone 2 Surfactant of a weight % general formula (8) ($R_5=C_6H_{13}$, $m, n=20$) 0.8 % of the weight Urea 5 Weight % sodium benzoate 0.2 % of the weight Ion exchange water Residue [0041] The ink for record was obtained like the example 1 using the example 5 following constituent except having adjusted pH to 7.8 by the sodium hydroxide.

The pigment shown in said table 1 (2-1) 0.8 % of the weight The pigment shown in said table 2 (2-4) 0.2 % of the weight The macromolecule color of said chemical formula (4-P) 3.5 % of the weight Triethylene glycol 5 Weight % PETORl oar 10 Weight % N-methyl-2-pyrrolidone 5 Surfactant 2 of a weight % general formula (7) Weight % [$R_4: (C_6H_{13})_2CH-$, $n=12$]

Hydroxyethyl urea 5 Weight % 2-pyridine thiol-1-oxide sodium 0.2 % of the weight Ion exchange water Residue [0042] The ink for record was obtained like the example 1 except having replaced with the pigment shown in said table 1 in example of comparison 1 example 1 (1-1), and the macromolecule color of a chemical formula (3-P), and having used the C.I. acid red 52.

[0043] The ink for record was obtained like the example 2 except having replaced with the pigment shown in said table 1 in example of comparison 2 example 2 (2-1), and the giant-molecule color of a chemical formula (4-P), and having used the C.I. acid blue 249.

[0044] The ink for record was obtained like the example 3 except having replaced with the macromolecule color of said chemical formula (3-P) in example of comparison 3 example 3, and having used the C.I. acid red 35.

[0045] The ink for record was obtained like the example 4 except having replaced with the pigment shown in said table 1 in example of comparison 4 example 4 (2-3), and the giant-molecule color of a chemical formula (4-P), and having used the C.I. acid blue 9.

[0046] The ink for record was obtained like the example 5 except having removed the surfactant of a general formula (7) in example of comparison 5 example 5.

[0047] the ink for record obtained next by the above-mentioned examples 1-5 and the examples 1-5 of a comparison — the following — the trial [like] was performed. The

result is shown in Table 3.

1) 45 micrometers of diameters of a nozzle of the clear nature thermal ink jet method of an image, With 33 micrometers of diameters of a nozzle which used the ink jet printer and Laminating PZT which have the nozzle of 300dpi for the pressurization of liquid room passage, and the ink jet printer which has the nozzle of 128dpi It printed to three kinds of print forms, commercial recycled paper, paper of fine quality, and bond paper, and about the printing image, a blot of 2 color pile sections boundaries, an image blot, a color tone, and concentration were synthetically judged by viewing, and the clear nature of an image was evaluated. In Table 3, the case where x mark is not satisfied in any of three kinds of print forms in the case where it is satisfied with at least one sort of print forms of ** mark in the case where O mark is satisfied also in any of the print form whose property of the printed image is three kinds is shown. Moreover, the ink for record of an example and the example of a comparison was used and printed on the PET film which has the layer which uses PVA as a principal component on a front face, the PET film which has the printing image was projected with the over head projector, and color-enhancing evaluation was performed. As for ** mark, in Table 3, x mark shows the case where coloring in the monochrome section is also bad for the case where, as for coloring of the monochrome section, coloring of 2 color pile sections is a little somber in the case where transparency is high and O mark has good coloring of 2 color pile sections and the monochrome section although ** is good.

2) The waterproof printing image sample of an image was immersed in 30-degree C water for 1 minute, change of the image concentration before and behind processing was measured with the Macbeth concentration meter, and it asked for the water resisting property (rate of fading %) by the following formula. In Table 3, the case where x mark is 30% or more when ** mark is less than 30% 10% or more about the case where the water resisting property (rate of fading %) of O mark is less than 10% also in any of three kinds of print forms is shown.

The light-fast printing image sample of rate (%) of fading $= [1 - (\text{image concentration before image concentration} / \text{processing after processing})] \times 1003$ image was irradiated at 63 black panel temperature in xenon feed meter for 3 hours, change of the image concentration before and behind processing was measured with the Macbeth concentration meter, and lightfastness (rate of fading %) was searched for by the following formula. In Table 3, the case where x mark is 30% or more when ** mark is less than 30% 5% or more about the case where the lightfastness (rate of fading %) of O mark is less than 5% also in any of three kinds of print forms is shown.

Time amount until it pushes a filter paper against the image after drying printing of rate (%) of fading $= [1 - (\text{image concentration before image concentration} / \text{processing after processing})] \times 1004$ image on fixed conditions and the ink for record stops imprinting in a filter paper was measured. In Table 3, the case where it dried within in 10 seconds also in any of three kinds of print forms was considered as O mark, and the case where the time amount beyond it was required was shown as a x mark.

5) Preservation stability each ink for record was put into the polyethylene container, it saved for three months under each conditions (-20 degrees C, 5 degrees C, 20 degrees C, and 70 degrees C), and the surface tension after preservation, viscosity, and the existence of a settlings deposit were investigated. In Table 3, even if saved on which conditions, although there were not O mark and precipitate about the case where there is no change of physical properties etc., the case where the deposit of ** mark and precipitate was accepted in the case where physical-properties change is large was shown as a x mark.

6) The ink jet printer equipped with the head driven by PZT which has the nozzle of 30 micrometers of diameters of a printing relaxation time dependability nozzle and 128dpi was used, it investigated whether it could return, even if only anything carries out a

printing pause without performing cap, cleaning, etc. working, and in the time amount of which the injection direction shifts or whether the weight of a discharged liquid drop changes estimated the dependability. In Table 3, change of drop weight was small at O mark and the printing pause for 600 seconds in the case where it is satisfactory at especially the printing pause for 600 seconds, and the case where remarkable blinding generated the case where a gap of the injection direction is small, in ** mark and the printing pause for less than 600 seconds was shown as a x mark.

[0048]

[Table 3]

	画像の 鮮明性	画像の 耐水性	画像の 耐光性	画像の 乾燥性	インク 保存性	吐出 信頼性	OHP 適性
実施例 1	○	○	○	○	○	○	○
実施例 2	○	○	○	○	○	○	○
実施例 3	○	○	○	○	○	○	○
実施例 4	○	○	○	○	○	○	○
実施例 5	○	○	○	○	○	○	○
比較例 1	△(劣)	×	×	○	○	○	△
比較例 2	△(劣)	×	○	○	△	○	△
比較例 3	△(劣)	×	×	○	○	○	△
比較例 4	△(劣)	×	×	○	△	○	△
比較例 5	○	○	○	○	×	△	×

[0049] It excels in a color tone, when the ink for record obtained according to the example is used so that clearly from Table 3, color reproduction nature is good and there is no blot, it is a clear image with high concentration, and the image excellent in a water resisting property and lightfastness can be obtained also when which print form is used, and it excels also in drying [of an image]. Furthermore, the ink for record obtained according to the example is excellent in preservation stability, and can perform ink jet record with high regurgitation dependability after a printing pause after prolonged preservation.

[0050] On the other hand, the ink for record obtained by the example of a comparison was that with which are not satisfied of these either. That is, in the ink for record obtained by the example 1 of a comparison, it was inferior to the clear nature of an image with generating of a blot, and the water resisting property of an image and lightfastness were bad, and it was inferior to the clear nature of an image in the ink for record obtained by the example 2 of a comparison, and the water resisting property of an image was bad, and was a thing inferior to the preservation stability of the ink for record. It was what is inferior to the clear nature of an image in the ink for record obtained by the example 3 of a comparison, and the water resisting property of an image and lightfastness are bad, it is inferior to the clear nature of an image in the ink for record obtained by the example 4 of a comparison, and the water resisting property of an image and whose lightfastness are bad, and is inferior to the preservation stability of the ink for record. Moreover, the ink for record obtained by the example 5 of a comparison had bad preservation stability, and it was a thing inferior to regurgitation dependability. Furthermore, when the ink for record obtained according to the example was used, OHP fitness was good, but when the ink for record obtained by the example of a comparison was used, it was a thing inferior to OHP fitness.

[0051]

[Effect of the Invention] According to this invention, the ink for record which was excellent in the color tone, and whose color reproduction nature was good, and the

image blot could also form few clear images, and was excellent in the water resisting property of an image and lightfastness can be obtained. The ink for record which can form the image which was excellent in the color reproduction nature of secondary colors, such as blue, Green, and red, and excelled [sheet / for over head projectors / transparence] in transparency especially can be obtained. Moreover, according to this invention, especially the distributed stability of a coloring agent is good, is excellent in preservation stability, and can obtain the ink for record with the high regurgitation dependability in ink jet record also in after prolonged preservation and a printing pause. Furthermore, according to this invention, the permeability over the regular paper of the ink for record is high, and the ink for record which it excels in drying [of the formed image], and a blot of an image is prevented, and can form a clear image can be obtained. Moreover, according to this invention, the ink for record of the Magenta color excellent in color reproduction nature and the ink for record of a cyanogen color can be obtained. Furthermore, by the ink jet record approach using the ink for record of this invention, it excels in a water resisting property and lightfastness, and color reproduction nature is good and can form the image excellent in clear nature with high resolution.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-53740

(43)公開日 平成10年(1998) 2月24日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 11/02	PTF		C 0 9 D 11/02	PTF
	PTG			PTG
11/00	PSZ		11/00	PSZ

審査請求 未請求 請求項の数11 F D (全 13 頁)

(21)出願番号 特願平8-227600

(22)出願日 平成8年(1996) 8月8日

(71)出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72)発明者 永井 希世文

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 小島 明夫

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 五十嵐 正人

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(74)代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 記録用インク及びこれを用いた記録方法

(57)【要約】

【課題】 色調に優れ色再現性が良好で画像にじみも少ない鮮明な画像を形成することができ、且つ画像の耐水性および耐光性に優れた記録用インク、さらに保存安定性に優れ、長期間の保存後や印字休止後においても吐出信頼性の高いインクジェット記録用インク、及びこれを用いた記録方法。

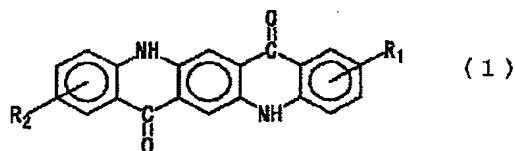
【解決手段】 水に分散または溶解する着色剤、水および水溶性有機溶媒を主成分とする記録用インクにおいて、着色剤として特定のキナクリドン系顔料および／又は特定のフタロシアニン顔料とスルホン酸基を有する高分子化合物に塩基性染料を造塩せしめてなる平均分子量5000乃至15万の高分子染料を含有し、分散剤として親水性部分と疎水性部分を有する高分子化合物及び／または炭素数6以上のアルキル基を有する界面活性剤を含有させる。

(2)

【特許請求の範囲】

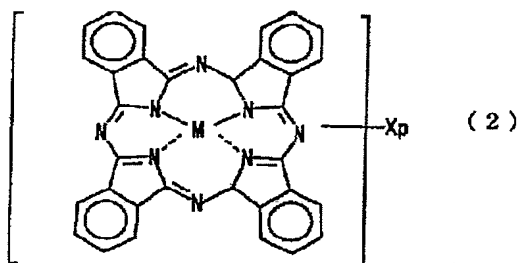
【請求項1】 水に分散または溶解する着色剤、水および水溶性有機溶媒を主成分とする記録用インクにおいて、着色剤として下記一般式(1)で表されるキナクリドン系顔料および下記一般式(2)で表されるフタロシアニン顔料の少なくとも1種とスルホン酸基を有する高分子化合物に塩基性染料を造塩せしめてなる平均分子量5000乃至15万の高分子染料とを同時に含有し、分散剤として親水性部分と疎水性部分を有する高分子化合物及び／または炭素数6以上のアルキル基を有する界面活性剤を含有することを特徴とする記録用インク。

【化1】



(式中、R₁、R₂はアルキル基、ハロゲン原子または水素原子を表す。)

【化2】



(式中、Mは銅、鉄、ニッケルまたは水素原子を表し、Xは水素原子またはハロゲン原子を表す。pは0から8の整数を表す。)

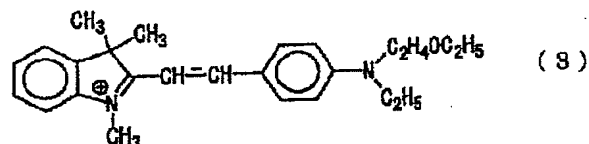
【請求項2】 界面活性剤の少なくとも1種としてポリオキシアルキレン基を有する非イオン性界面活性剤を含有することを特徴とする請求項1記載の記録用インク。

【請求項3】 顔料の粒子径が0.01μm乃至0.1μmであることを特徴とする請求項1または2記載の記録用インク。

*【請求項4】 顔料および高分子染料とともに粒子径が0.1μm以下の酸化チタン微粒子を含有することを特徴とする請求項1、2または3記載の記録用インク。

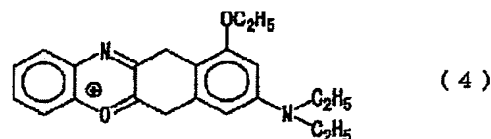
【請求項5】 顔料が一般式(1)で表されるキナクリドン系顔料であり、高分子染料がスルホン酸基を有する高分子化合物に下記化学式(3)で表される塩基性染料を造塩せしめてなる高分子染料であることを特徴とする請求項1、2、3または4記載の記録用インク。

【化3】



【請求項6】 顔料が一般式(2)で表されるフタロシアニン顔料であり、高分子染料がスルホン酸基を有する高分子化合物に下記化学式(4)で表される塩基性染料を造塩せしめてなる高分子染料であることを特徴とする請求項1、2、3または4記載の記録用インク。

【化4】



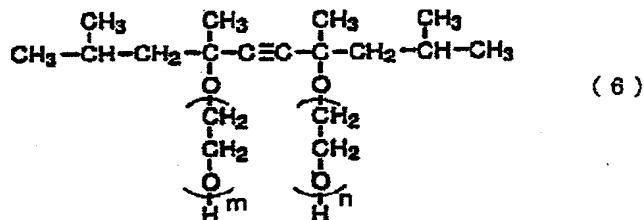
【請求項7】 ポリオキシアルキレン基を有する非イオン性界面活性剤が下記一般式(5)、(6)、(7)および(8)で表される界面活性剤の少なくとも1種であることを特徴とする請求項2、3、4、5または6記載の記録用インク。

【化5】



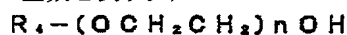
(式中、R₃は分岐していてもよい炭素数6乃至14の炭素鎖を表し、kは5から20の整数を表す。)

【化6】



(式中、m、nは0から20の整数を表す。)

※ ※ 【化7】



(7)

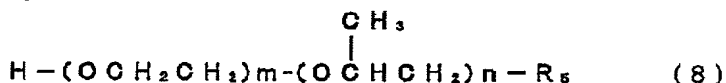
(式中、R₄は分岐していてもよい炭素数6乃至14の炭素鎖を表し、nは5から20の整数を表す。)

【化8】

(3)

3

4



(式中、R₅は分岐していてもよい炭素数6乃至14の炭素鎖を表し、m、nは0から20の整数を表す。但しm、nがともに0となることはない。)

【請求項8】 高分子染料が、p-スチレンスルホン酸とヒドロキシエチルメタクリレートまたはヒドロキシエチルアクリレートとを基本単位として有する共重合体からなる高分子化合物に塩基性染料を造塩せしめてなる高分子染料であることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6または7記載の記録用インク。

【請求項9】 非イオン性界面活性剤とともに尿素及び尿素誘導体の少なくとも1種を含有することを特徴とする請求項2、3、4、5、6、7または8記載の記録用インク。

【請求項10】 水溶性有機溶媒としてピロリドン誘導体の少なくとも1種を含有することを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7、8または9記載の記録用インク。

【請求項11】 請求項1乃至10の記録用インクを熱エネルギーまたは機械エネルギーにより微小な液滴として飛翔させ、ステキヒトサイズ度が3秒以上の記録用紙に記録用インクを2.0g/m²乃至20g/m²附着せしめることにより、解像度10ドット/mm×10ドット/mm以上の画像を形成をすることを特徴とする記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、インクジェット記録、水性筆記用具、記録計あるいはペンプロッターなどに用いるのに適した記録用インクに関し、特にインクジェット記録用に適した記録用インク、更には所謂普通紙に対するカラー画像形成用として特に優れた特性を示すインクジェット記録用インクに関するものである。また、本発明はその記録用インクを用いた記録方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、インクジェットプリンターは低騒音、低ランニングコストといった利点から普及し、普通紙に印字可能なカラープリンターも市場に投入されている。この様なインクジェットプリンターにおいては、カラー画像の色再現性、画像の耐水性と耐光性、画像の乾燥性、画像にじみ防止、および吐出信頼性などを満足させることが必要であるが、これらのすべてを満足させることは困難である。

【0003】 インクジェットプリンターによりカラー画像を形成する場合には、イエロー、マゼンタ、シアン単色印字部で鮮明な画像が形成されても、レッド、グリーン、ブルーの2色重ね部分で画像にじみが発生しやす

く画像の鮮明性が低下するという欠点がある。特に、定着装置を用いないでインクジェット記録による記録画像の乾燥を行う場合には、特開昭55-29546号公報などのように記録紙に対する記録液の浸透性を高めることによって記録画像の乾燥性を向上させているため、使用する記録紙により画像のにじみが著しくなり画像の鮮明性が低下するという欠点がある。また、特公昭60-23793号公報にはインクジェット記録用インクに界面活性剤としてジアルキルスルホコハク酸塩を含有させることにより、インクジェット記録による記録画像の乾燥性を向上させると共に画像の鮮明性の低下を少なくすることが開示されているが、使用する記録紙により、画素径が著しく異なり画像濃度の低下も著しく画像の鮮明性が低下するといった不具合があり、また記録用インクがアルカリ側では界面活性剤が分解し、記録用インクの保存中に界面活性剤の効果がなくなり、記録用インクに沈殿物が生じインクジェットプリンターにおいてノズルの目詰などを起こし吐出信頼性が低下するという欠点がある。

【0004】 さらに、特開昭56-57862号公報等には、インクジェット記録用インクに強塩基性物質を含有させることにより、インクジェット記録による記録画像の乾燥性を向上させることが開示されているが、ロジンサイズされた酸性紙に画像を形成した場合には乾燥性を向上させる効果があるもののアルキルケテンダイマーやアルケニルスルホコハク酸をサイズ剤として用いた記録紙では乾燥性向上の効果がみられず、また、酸性紙でも記録画像における2色重ね部分では乾燥性向上の効果がみられないという欠点がある。また、特開平1-203483号公報には記録用インクに多価アルコール誘導体及びペクチンを含有させ、増粘剤としてのペクチンにより記録画像のにじみを防止することが開示されているが、ペクチンは水酸基を親水基とする非イオン性化合物であるため、印字休止後の吐出信頼性に欠けるという欠点がある。

【0005】 一方、普通紙上におけるカラー画像の色再現性と耐光性および耐水性とを両立させるために、インクジェット記録用インクに用いる染料の改良が行われているが、記録画像の耐光性や耐水性を向上させ且つ吐出信頼性の高い染料を得ることは困難である。また、記録画像の耐水性および耐光性を得るために顔料を用いることも種々試みられているが、色調に問題があるため、現状では特に耐光性の要求される大型のプロッター以外では採用されていない。また、顔料を用いた場合には、記録画像の高解像度化に対応するインクジェットプリンターなどで目詰まりが発生し吐出信頼性に欠けるという問題もある。

5

【0006】そこで、色調を改良しカラー画像の色再現性を向上させ、また画像の耐光性や耐水性、および吐出信頼性を改良するために顔料と染料を混合して用いることが、特公昭60-45668号公報や特開平6-100812号公報などに開示されているが、前者では染料の耐光性が不十分であり、また普通紙へのインクの浸透性や発色性が必ずしも十分でなく、また後者では耐光性は前者に比し十分であるが発色性が不十分であり、特にブルーの発色がくすむ等の難点がある。また、塩基性染料で造塩されたスルホン酸基を有する高分子染料を用いた記録用インクが特開昭60-38481号公報や特開昭60-38482号公報に開示されているが、これらは耐光性が不十分であり、またインクジェットプリンターなどで目詰まりが発生し易く吐出信頼性に欠けるという欠点がある。上記のように、従来においては、色調に優れ色再現性が良好で画像にじみも少ない鮮明な画像で、且つ耐水性および耐光性の十分な画像を形成することのできる記録用インク、特にインクジェット記録における吐出信頼性も高い記録用インクを得ることが困難であった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明の第1の課題は、このような問題点を解決し、色調に優れ色再現性が良好で画像にじみも少ない鮮明な画像を形成することができ、且つ画像の耐水性および耐光性に優れた記録用インクを提供することにある。特に、ブルー、グリーン、グリーンなどの2次色の色再現性に優れ、オーバーヘッドプロジェクター用透明シートに透明性の優れた画像を形成することができる記録用インクを提供することにある。本発明の第2の課題は、特に着色剤の分散安定性が良好であり保存安定性に優れ、長期間の保存後や印字休止後においても、インクジェット記録における吐出信頼性の高い記録用インクを提供することにある。本発明の第3の課題は、記録用インクの普通紙に対する浸透性が高く、形成された画像の乾燥性に優れ、且つ画像のにじみが防止され鮮明な画像を形成することができる記録用インクを提供することにある。本発明の第4の課題は、色再現性に優れたマゼンタ色の記録用インクおよびシアン色の記録用インクを提供することにある。さらに、本発明の第5の課題は、耐水性および耐光性に優れ、色再現性が良好で鮮明性に優れた画像を高解像度で形成することができるインクジェット記録方法を提供することにある。

【0008】

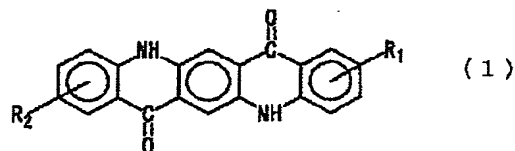
【課題を解決するための手段】本発明の上記課題は、水に分散または溶解する着色剤、水および水溶性有機溶媒を主成分とする記録用インクにおいて、着色剤として下記一般式(1)で表されるキナクリドン系顔料および下記一般式(2)で表されるフタロシアニン顔料の少なくとも1種とスルホン酸基を有する高分子化合物に塩基性

(4)

6

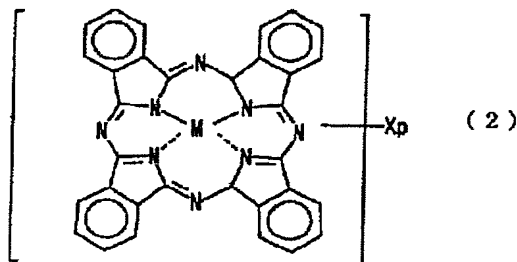
染料を造塩せしめてなる平均分子量5000乃至15万の高分子染料とを同時に含有し、分散剤として親水性部分と疎水性部分を有する高分子化合物及び/または炭素数6以上のアルキル基を有する界面活性剤を含有することを特徴とする記録用インクによって達成される。

【化9】



(式中、R₁、R₂はアルキル基、ハロゲン原子または水素原子を表す。)

【化10】



(式中、Mは銅、鉄、ニッケルまたは水素原子を表し、Xは水素原子またはハロゲン原子を表す。pは0から8の整数を表す。)

【0009】本発明によれば、着色剤として下記一般式(1)で表されるキナクリドン系顔料および下記一般式(2)で表されるフタロシアニン顔料の少なくとも1種とスルホン酸基を有する高分子化合物に塩基性染料を造塩せしめてなる平均分子量5000乃至15万の高分子染料とを用いることにより色調に優れ色再現性が良好で、且つ耐水性および耐光性に優れた画像を形成することができる。また、この着色剤を含有する記録用インクに分散剤として親水性部分と疎水性部分をもった高分子化合物及び/または炭素数6以上のアルキル基を有する界面活性剤を含有させることにより、着色剤の分散安定性を向上させ保存安定性に優れた記録用インクを得ることができ、長期間の保存後や印字休止後においても、吐出信頼性の高いインクジェット記録を行うことができる。さらに、分散剤として親水性部分と疎水性部分をもった高分子化合物及び/または炭素数6以上のアルキル基を有する界面活性剤を含有させることにより、記録用インクの普通紙に対する浸透性を高めて形成された画像の乾燥性を向上させることができると共に画像のにじみが防止された鮮明な画像を形成することができる。

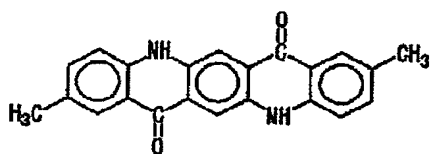
【0010】一般式(1)で表されるキナクリドン系顔料および一般式(2)で表されるフタロシアニン顔料の具体例としては、下記表1および表2に示すものを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0011】

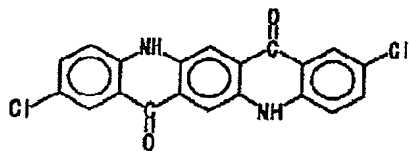
(5)

【表1】

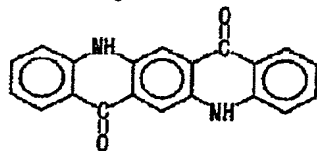
(1-1)



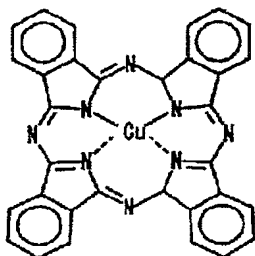
(1-2)



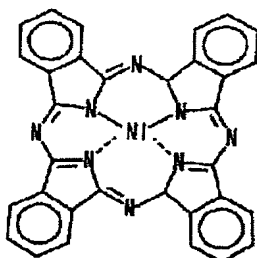
(1-8)



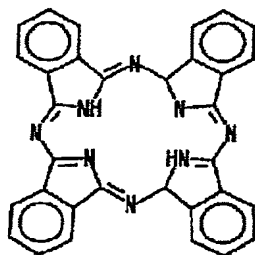
(2-1)



(2-2)



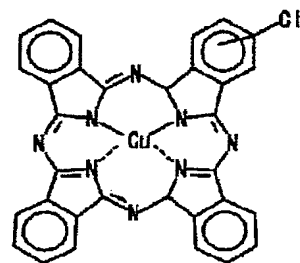
(2-3)



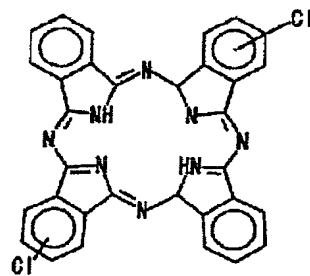
【0012】

【表2】

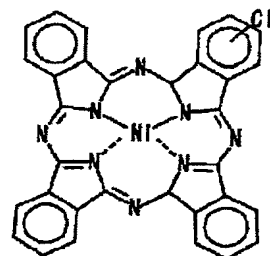
(2-4)



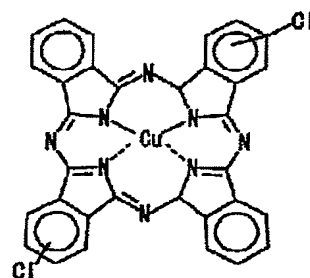
(2-5)



(2-6)



(2-7)

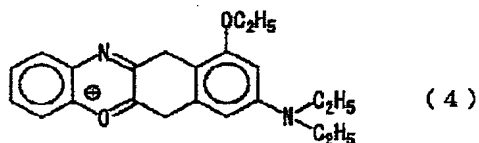
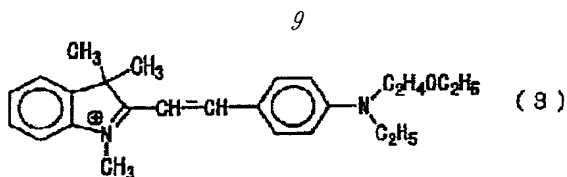


40 【0013】また、スルホン酸基を有する高分子化合物に塩基性染料を造塩せしめてなる平均分子量5000乃至15万の高分子染料としては、特に、スルホン酸基および水酸基を有する高分子化合物に下記化学式(3)または(4)で表される塩基性染料を造塩せしめてなる高分子染料が好ましい。

【化11】

(6)

10



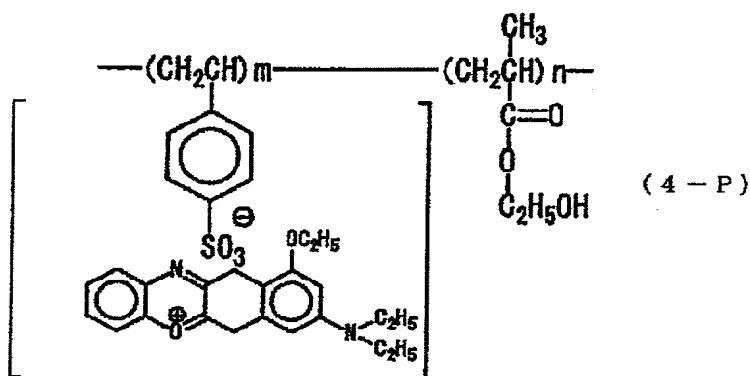
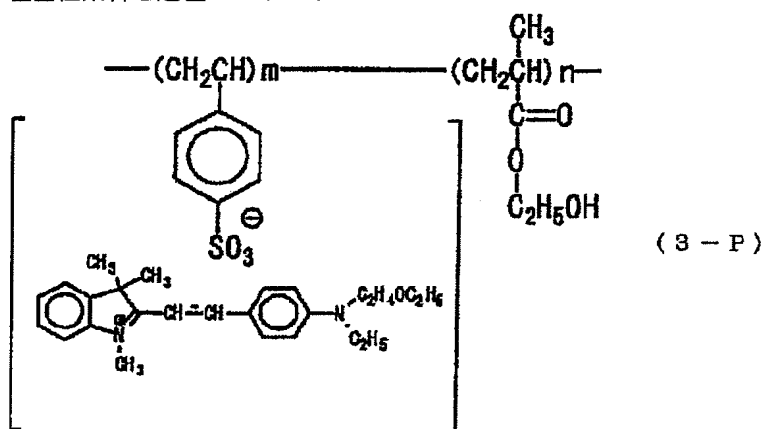
【0014】更に具体的には、スルホン酸基を有する高分子化合物としてp-スチレンスルホン酸とヒドロキシアルキルメタクリレートまたはヒドロキシアルキルアクリレートとの共重合体を用い、これに上記化学式(3)または(4)で表される塩基性染料を造塩せしめてなる*

* 高分子染料が好ましく、特にp-スチレンスルホン酸とヒドロキシエチルメタクリレートまたはヒドロキシエチルアクリレートとの共重合体を用い、これに上記化学式(3)または(4)で表される塩基性染料を造塩せしめてなる高分子染料が好ましい。スルホン酸基を有する高分子化合物としてp-スチレンスルホン酸とヒドロキシアルキルメタクリレートまたはヒドロキシアルキルアクリレートとの共重合体を用いることにより、特に分散安定性に優れた記録用インクを得ることができる。

10 【0015】高分子染料の具体例を下記化学式(3-P)または(4-P)に示すが、これらに限定されるものではない。

【0016】

【化12】



【0017】このような高分子染料は、特開昭60-385482号公報などに開示された常法によって製造することができ、これを逆浸透膜やイオン交換樹脂を使用して精製することによりNaCl、Na2SO4、CaCO3等の無機塩不純物を除去したものを用いることが好ましい。無機塩不純物を除去することによってインクジェットプリンターにおけるヘッドの目詰まりやプリンター内のフィルターでの目詰まりの発生を防止することができ吐出信頼性を向上させることができる。

【0018】スルホン酸基を有する高分子化合物に塩基性染料を造塩せしめてなる高分子染料を前記一般式

(1)で表されるキナクリドン系顔料や前記一般式

(2)で表されるフタロシアニン顔料と共に用いることにより、彩度が向上し色調に優れた色再現性が良好で、且つ画像の耐水性および耐光性に優れた記録用インクを得ることができる。特に、本発明の記録用インクにおいて、着色剤として前記一般式(1)で表されるキナクリドン系顔料とスルホン酸基を有する高分子化合物に上記化学式(3)で表される塩基性染料を造塩せしめてなる高分子染料、例えば上記化学式(3-P)で表される高分子染料とを用いることにより、色調に優れた色再現性が良好で画像の耐水性および耐光性に優れたマゼンタ色の

(7)

11

記録用インクを得ることができる。また、着色剤として前記一般式(2)で表されるフタロシアニン顔料とスルホン酸基を有する高分子化合物に上記化学式(4)で表される塩基性染料を造塩せしめてなる高分子染料、例えば上記化学式(4-P)で表される高分子染料とを用いることにより、色調に優れ色再現性が良好で画像の耐水性および耐光性に優れたシアン色の記録用インクを得ることができる。

【0019】本発明においては、着色剤として、前記一般式(1)で表されるキナクリドン系顔料や前記一般式(2)で表されるフタロシアニン顔料と共にその他の顔料を併用してもよく、そのような顔料としては、アゾ系、フタロシアニン系、アントラキノン系、ジオキサジン系、インジゴ系、チオインジゴ系、ペリレン系、イソインドレノン系、アニリンブラック、アゾメチン系、ローダミンBレーキ顔料、カーボンブラックなどの有機顔料、あるいは酸化鉄、酸化チタン、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、バリウムイエロー、紺青、カドミウムレッド、クロムイエロー、金属粉などの無機顔料が挙げられる。

【0020】一般式(1)で表されるキナクリドン系顔料、一般式(2)で表されるフタロシアニン顔料およびその他の顔料の粒子径としては、0.01 μ m~0.1 μ mが好ましく、0.01 μ mよりも小さくなると隠蔽力が低下し画像濃度が低くなり、また耐光性が低下し高分子染料と共に用いた際に画像の耐光性が従来の染料系の記録用インクによる画像の耐光性と同等となってしまう、画像の耐光性に対する改良効果が得られない。また0.1 μ mを越えるとインクジェットプリンターにおけるヘッドの目詰まりやプリンター内のフィルターでの目詰まりが発生して吐出信頼性が低下するようになる。さらに、前記一般式(1)で表されるキナクリドン系顔料や前記一般式(2)で表されるフタロシアニン顔料と共に粒子径が0.1 μ m以下の酸化チタンを併用することにより、画像の耐光性をより向上させることができる。

【0021】次に、本発明において用いられる分散剤について説明する。親水性部分と疎水性部分を有する高分子化合物からなる顔料分散剤としては、親水性高分子として、天然系では、アラビアガム、トラガンガム、グーアガム、カラヤガム、ローカストビーンガム、アラビノガラクトン、ペクチン、クインシードデンプン等の植物性高分子、アルギン酸、カラギーナン、寒天等の海藻*

12

*系高分子、ゼラチン、カゼイン、アルブミン、コラーゲン等の動物系高分子、キサンテンガム、デキストラン等の微生物系高分子、半合成系では、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース等の繊維素系高分子、デンプングリコール酸ナトリウム、デンプンリン酸エステルナトリウム等のデンプン系高分子、アルギン酸ナトリウム、アルギン酸プロピレングリコールエステル等の海藻系高分子、純合成系では、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルメチルエーテル等のビニル系高分子、非架橋ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸及びそのアルカリ金属塩、水溶性スチレンアクリル樹脂等のアクリル系樹脂、水溶性スチレンマレイン酸樹脂、水溶性ビニルナフタレンアクリル樹脂、水溶性ビニルナフタレンマレイン酸樹脂、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、 β -ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のアルカリ金属塩、四級アンモニウムやアミノ基等のカチオン性官能基の塩を側鎖に有する高分子化合物などを挙げることができる。またセラック等の天然高分子化合物も用いることができる。

【0022】また、炭素数6以上のアルキル基を有する界面活性剤としては、ポリオキシアルキレン基を有する非イオン性界面活性剤が好ましく、特に下記一般式

(5)で表されるポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、下記一般式(6)で表されるアセチレングリコール系界面活性剤、下記一般式(7)で表されるポリオキシエチレンアルキルエーテルまたは下記一般式

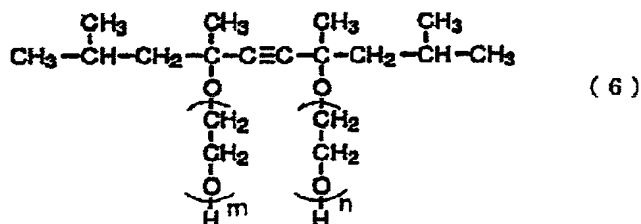
(8)で表されるポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテルが好ましい。これらの非イオン性界面活性剤を用いることにより、普通紙などの記録紙に対する記録用インクの浸透性を高め画像の乾燥性を向上させ、且つ画像のにじみを防止して鮮明性に優れた画像を形成することができる。

【化13】



(式中、 R_3 は分岐していてもよい炭素数6乃至14の炭素鎖を表し、 k は5から20の整数を表す。)

【化14】



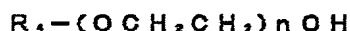
(式中、 m 、 n は0から20の整数を表す。)

50

【化15】

(8)

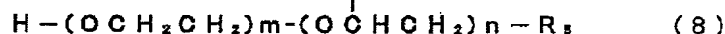
13



(7)

14

(式中、 R_4 は分岐していてもよい炭素数6乃至14の炭素鎖を表し、 n は5から20の整数を表す。)



(式中、 R_5 は分岐していてもよい炭素数6乃至14の炭素鎖を表し、 m 、 n は0から20の整数を表す。但し m 、 n がともに0となることはない。)

【0023】上記 R_3 、 R_4 および R_5 の炭素鎖としては、アルキル基、アルケニル基などが挙げられる。特に、これらの界面活性剤を用い、記録用インクの表面張力を50mN/m以下とすることにより、記録用インクと普通紙などの記録紙表面との濡れ性をより向上させることができ、記録紙に対する記録用インクの浸透性を高めて記録画像の乾燥性を向上させ、且つ画像のにじみを防止して鮮明性に優れた画像を形成することができる。

【0024】なお、上記表面張力は記録用インクの記録紙への浸透性を示す指標であり、特に表面形成されて1秒以下の短い時間での動的表面張力を示し、飽和時間で測定される静的表面張力とは異なるものである。測定法としては特開昭63-31237号公報等に記載されている従来公知の方法で1秒以下の動的な表面張力を測定できる方法であればいずれも使用できるが、ここではWilhelmy式の吊り板式表面張力計を用いて測定した値で示している。表面張力の値は50mN/m以下が好ましく、特に40mN/m以下とするとすると更に優れた画像の乾燥性が得られる。

【0025】また、着色剤として前記顔料と塩基性染料を造塩せしめてなる高分子染料とを用いると、ポリオキシアルキレン基を有する非イオン性界面活性剤のポリオキシエチレン鎖による可溶化により着色剤の分散安定性が向上し保存安定性に優れた記録用インクを得ることができ、記録用インクを長期間保存した後においても、吐出信頼性が高く、画像劣化のないインクジェット記録を行うことができる。さらに、上記の非イオン性界面活性剤と共に尿素、あるいはヒドロキシエチル尿素またはジヒドロキシエチル尿素などの尿素誘導体を用いると、前記高分子染料と非イオン性界面活性剤との間の相互作用が弱まり高分子染料の会合が緩和されることによって、記録用インクの記録紙に対する浸透性を向上させ、また記録用インクの長期保存性やインクジェット記録における吐出信頼性を更に改良することができる。これら尿素や尿素誘導体の添加量としては、記録用インクの0.1～5重量%が好ましい。0.1重量%よりも少ないと効果がなく、また5重量%を越えると水分蒸発時の粘度変化に影響を及ぼし、印字休止後の吐出信頼性が低下することがある。

【0026】本発明の記録用インクは前記のような諸成分が水に分散または溶解されているものであるが、記録

用インクの保管時における乾燥を防止するため、あるいは着色剤の分散安定性や溶解安定性を向上させるためなどの目的で、本発明の記録用インクには水溶性有機溶媒が添加されている。

【0027】このような水溶性有機溶媒としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、1, 5ペンタジオール、1, 6ヘキサジオール、グリセロール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 3-ブタントリオール、ペトリオール等の多価アルコール類、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールアルキルエーテル類、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル等の多価アルコールアリールエーテル類、 N -メチル-2-ピロリドン、 N -ヒドロキシエチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、1, 3-ジメチルイミダゾリジノン、 ϵ -カプロラクタム等の含窒素複素環化合物、ホルムアミド、 N -メチルホルムアミド、 N , N -ジメチルホルムアミド等のアミド類、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン等のアミン類、ジメチルスルホキシド、スルホラン、チオジエタノール等の含硫黄化合物類、プロピレンカーボネート、炭酸エチレン、 γ -ブチロラクトン等が例示でき、これらの水溶性有機溶媒は単独もしくは、複数混合して用いることができる。

【0028】これらの中で特に好ましい水溶性有機溶媒はジエチレングリコール、チオジエタノール、ポリエチレングリコール200～600、トリエチレングリコール、グリセロール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 2, 4-ブタントリオール、ペトリオール、1, 5-ペンタジオール、 N -メチル-2-ピロリドン、 N -ヒドロキシエチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、1, 3-ジメチルイミダゾリジノンなどであり、これらの水溶性有機溶媒を用いることにより着色剤の分散安定性や溶解安定性を向上させると共に水分蒸発を抑制して記録用インクの乾燥を防ぐことができ、記録用インクを長期間保存した後においても、また長期間印字を休

(9)

15

止した場合においても、吐出信頼性に優れたインクジェット記録を行うことができる。また、特に、N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン等のピロリドン誘導体を記録用インクに添加した場合には、着色剤、特に顔料の分散安定性を向上させること、および記録用紙に対する親和性を高めることができる。それにより記録用インクを長期間保存した後においても、インクジェット記録において更に吐出信頼性の高いインクジェット記録をおこなうことができ、また、記録用紙に濃度が高く、またドットの均一性に優れた鮮明な画像を形成することができる。

【0029】また、本発明の記録用インクには、表面張力を調整する目的で前記一般式(5)、(6)、(7)または(8)で表される界面活性剤以外に、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノアリルエーテル、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールクロロフェニルエーテル等の多価アルコールのアルキルまたはアリールエーテル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロック共重合体、フッ素系界面活性剤、あるいはエタノール、2-プロパノール等の低級アルコール類などを添加することができ、特にジエチレングリコールモノブチルエーテルが好ましい。

【0030】本発明の着色材としては、前記顔料および高分子染料のほかに、必要に応じて、他の染料を混合して用いることができる。このような染料としては、カラーインデックスにおいて酸性染料、直接性染料、塩基性染料、反応性染料、食用染料に分類される水溶性染料で耐水性および耐光性が優れたものが用いられる。これらは色再現性、耐水性、耐光性などの効果が疎外されない範囲で添加される。

【0031】これらの染料を具体的に挙げれば、酸性染料及び食用染料としては、C. I. アシッドイエロー17, 23, 42, 44, 79, 142, C. I. アシッドレッド1, 8, 13, 14, 18, 26, 27, 35, 37, 42, 52, 82, 87, 89, 92, 97, 106, 111, 114, 115, 134, 186, 249, 254, 289, C. I. アシッドブルー9, 29, 45, 92, 249, C. I. アシッドブラック1, 2, 7, 24, 26, 94, C. I. フードイエロー3, 4, C. I. フードレッド7, 9, 14, C. I. フードブラック1, 2, 直接性染料としては、C. I. ダイレクトイエロー1, 12, 24, 26, 33, 44, 50, 86, 120, 132, 142, 144, C. I. ダイレクトレッド1, 4, 9, 13, 17, 20, 28, 31, 39, 80, 81, 83, 89, 225, 227, C. I. ダイレクトオレンジ26, 29, 62, 102, C. I. ダイレクトブルー

16

1, 2, 6, 15, 22, 25, 71, 76, 79, 86, 87, 90, 98, 163, 165, 199, 202, C. I. ダイレクトブラック19, 22, 32, 38, 51, 56, 71, 74, 75, 77, 154, 168, 171, 塩基性染料としては、C. I. ベーシックイエロー1, 2, 11, 13, 14, 15, 19, 21, 23, 24, 25, 28, 29, 32, 36, 40, 41, 45, 49, 51, 53, 63, 64, 65, 67, 70, 73, 77, 87, 91, C. I. ベーシックレッド2, 12, 13, 14, 15, 18, 22, 23, 24, 27, 29, 35, 36, 38, 39, 46, 49, 51, 52, 54, 59, 68, 69, 70, 73, 78, 82, 102, 104, 109, 112, C. I. ベーシックブルー1, 3, 5, 7, 9, 21, 22, 26, 35, 41, 45, 47, 54, 62, 65, 66, 67, 69, 75, 77, 78, 89, 92, 93, 105, 117, 120, 122, 124, 129, 137, 141, 147, 155, C. I. ベーシックブラック2, 8, 反応性染料としては、C. I. リアクティブブラック3, 4, 7, 11, 12, 17, C. I. リアクティブイエロー1, 5, 11, 13, 14, 20, 21, 22, 25, 40, 47, 51, 55, 65, 67, C. I. リアクティブレッド1, 14, 17, 25, 26, 32, 37, 44, 46, 55, 60, 66, 74, 79, 96, 97, C. I. リアクティブブルー1, 2, 7, 14, 15, 23, 32, 35, 38, 41, 63, 80, 95等が使用でき、特に酸性染料及び直接性染料が好ましい。

【0032】さらに、本発明の記録用インクには従来より知られている添加剤、例えば防腐防霉剤、防錆剤、pH調整剤、水溶性紫外線吸収剤または水溶性赤外線吸収剤などを添加することができる。

【0033】防腐防霉剤としてはデヒドロ酢酸ナトリウム、ソルビン酸ナトリウム、2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウム、安息香酸ナトリウム、ペンタクロロフェノールナトリウムなどを用いることができ、防錆剤としては、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオジグリコール酸アンモン、ジイソプロピルアンモニウムニトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムニトライトなどを用いることができる。

【0034】pH調整剤としては、調合される記録用インクに悪影響をおよぼさずにpHを6以上に調整できるものであれば、任意の物質を用いることができ、その具体例としては、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアミン類、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属元素の水酸化物、水酸化アンモニウム等の第4級アンモニウム水酸化物、第4級ホスホニウム水酸化物、あるいは炭酸リチウム、

(10)

17

炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属の炭酸塩などが挙げられる。また、キレート試薬としては、例えば、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム、ニトリロ三酢酸ナトリウム、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸ナトリウム、ジエチレントリアミン五酢酸ナトリウム、ウラミル二酢酸ナトリウムなどが使用できる。

【0035】本発明の記録用インクを用いてインクジェット記録を行うには、記録用インクを熱エネルギーまたは機械エネルギーにより、例えば20～60μm径の微細な吐出口より吐出させ、重量が10ng～160ngの液滴として速度5～20m/sで飛翔させてステキヒトサイズ度が3秒以上の記録用紙、特にステキヒトサイズ度が3秒以上の所謂普通紙に画像を形成することにより、色再現性が良好で鮮明性に優れた画像を高解像度で形成することができる。また、このときの記録用紙面上のインク付着量としては、2g/m²から25g/m²が好ましく、この付着量によれば記録用紙にカールや波打ちといった紙の吸水による変化を生じさせることなく、*

前記表1に示した(1-1)の顔料	2	重量%
前記化学式(3-P)の高分子染料	4	重量%
スチレンアクリル酸重合体	0.4	重量%
グリセロール	5	重量%
N-ヒドロキシエチルピロリドン	10	重量%
一般式(5)の界面活性剤(R ₃ =C ₉ H ₁₉ , k=18)	2	重量%
一般式(5)の界面活性剤(R ₃ =C ₉ H ₁₉ , k=10)	1	重量%
デヒドロ酢酸ナトリウム	0.2	重量%
イオン交換水		残量

【0038】実施例2

下記組成物を用い、pHを水酸化ナトリウムで6.8に※

※調整した以外は実施例1と同様にして記録用インクを得た。

前記表1に示した(2-1)の顔料	1.2	重量%
前記化学式(4-P)の高分子染料	4	重量%
1, 2, 6-ヘキサントリオール	4	重量%
1, 5-ペンタンジオール	8	重量%
N-メチル-2-ピロリドン	10	重量%
一般式(6)の界面活性剤(m, n=20)	1.2	重量%
一般式(6)の界面活性剤(m, n=10)	1	重量%
アルギン酸ナトリウム	0.05	重量%
尿素	5	重量%
2-ピリジンチオール-1-オキシドナトリウム	0.2	重量%
イオン交換水		残量

【0039】実施例3

下記組成物を用い、pHを水酸化リチウムで8.5に調★

★整した以外は実施例1と同様にして記録用インクを得た。

前記表1に示した(1-2)の顔料	1	重量%
前記化学式(3-P)の高分子染料	0.5	重量%
酸化チタン(粒子径0.1μm)	0.3	重量%
ジエチレングリコール	5	重量%
グリセロール	5	重量%
N-ヒドロキシエチルピロリドン	10	重量%
スチレンアクリル酸重合体	0.5	重量%
一般式(7)の界面活性剤(R ₄ =C ₉ H ₁₉ , n=12)	2	重量%

18

* 良好な画像濃度を確保することができる。特に、ステキヒトサイズ度が3秒以上の記録用紙に記録用インクを2.0g/m²から20g/m²付着せしめることにより、解像度10ドット/mm×10ドット/mm以上の高解像度の画像を形成をすることができる。さらに、本発明の記録用インクを用いることにより、オーバーヘッドプロジェクター(OHP)用透明シートに色再現性や透明性に優れた画像を形成することができる。

【0036】

【実施例】以下に本発明を実施例により説明する。

【0037】実施例1

先ず前記表1に示した(1-1)の顔料を分散剤の存在下で超音波ホモジェナイザーにより分散し粒子径を0.1μm以下とした分散液を用いて下記処方の組成物を攪拌溶解し、水酸化リチウム10%水溶液によってpHが7.5になるように調整し、これを0.45μmのテフロンフィルターにて濾過し記録用インクを得た。

(11)

19	20
デヒドロ酢酸ナトリウム イオン交換水	0.2重量% 残量
【0040】実施例4	* 整した以外は実施例1と同様にして記録用インクを得た。
下記組成物を用い、pHを水酸化リチウムで9.5に調*	
前記表1に示した(2-3)の顔料	1.0重量%
前記化学式(4-P)の高分子染料	2.2重量%
エチレングリコール	5重量%
グリセロール	2重量%
1,5-ペンタンジオール	8重量%
2-ピロリドン	2重量%
一般式(8)の界面活性剤($R_5=C_6H_{13}$, $m, n=20$)	0.8重量%
尿素	5重量%
安息香酸ナトリウム	0.2重量%
イオン交換水	残量
【0041】実施例5	※調整した以外は実施例1と同様にして記録用インクを得た。
下記組成物を用い、pHを水酸化ナトリウムで7.8に※	
前記表1に示した(2-1)の顔料	0.8重量%
前記表2に示した(2-4)の顔料	0.2重量%
前記化学式(4-P)の高分子染料	3.5重量%
トリエチレングリコール	5重量%
ペトリオール	10重量%
N-メチル-2-ピロリドン	5重量%
一般式(7)の界面活性剤	2重量%
[$R_4: (C_6H_{13})_2CH-$, $n=12$]	
ヒドロキシエチル尿素	5重量%
2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウム	0.2重量%
イオン交換水	残量
【0042】比較例1	によって得られた記録用インクについて、下記ような試験を行った。その結果を表3に示す。
実施例1において前記表1に示した(1-1)の顔料および化学式(3-P)の高分子染料に代えてC. I. アシッドレッド52を用いた以外は実施例1と同様にして記録用インクを得た。	<p>1) 画像の鮮明性</p> <p>サーマルインクジェット方式のノズル径45μm、300dpiのノズルを有するインクジェットプリンター及び積層PZTを液室流路の加圧に使用したノズル径33μm、128dpiのノズルを有するインクジェットプリンターによって、市販の再生紙、上質紙およびポンド紙の3種類の印字用紙に印字を行い、印字画像について、2色重ね部境界の滲み、画像滲み、色調、濃度を目視により総合的に判断し画像の鮮明性を評価した。表3において、○印は印字された画像の特性が3種類の印字用紙のいずれにおいても満足されている場合を、△印は少なくとも1種の印字用紙で満足されている場合を、×印は3種類の印字用紙のいずれにおいても満足されていない場合を示している。また、PVAを主成分とする層を表面に有するPETフィルムに実施例および比較例の記録用インクを用いて印字し、その印字画像を有するPETフィルムをオーバーヘッドプロジェクターにより投影し発色性の評価を行った。表3において、○印は透明性が高く2色重ね部および単色部の発色が良好である場合を、△印は単色部の発色は良好であるが2色重ね部の発色がややくすむ場合を、×印は単色部での発色も悪</p>
【0043】比較例2	
実施例2において前記表1に示した(2-1)の顔料および化学式(4-P)の高分子染料に代えてC. I. アシッドブルー249を用いた以外は実施例2と同様にして記録用インクを得た。	
【0044】比較例3	
実施例3において前記化学式(3-P)の高分子染料に代えてC. I. アシッドレッド35を用いた以外は実施例3と同様にして記録用インクを得た。	
【0045】比較例4	
実施例4において前記表1に示した(2-3)の顔料および化学式(4-P)の高分子染料に代えてC. I. アシッドブルー9を用いた以外は実施例4と同様にして記録用インクを得た。	
【0046】比較例5 実施例5において一般式(7)の界面活性剤を除いた以外は実施例5と同様にして記録用インクを得た。	
【0047】つぎに上記実施例1~5及び比較例1~5	

(12)

21

い場合を示している。

2) 画像の耐水性

印字画像サンプルを30℃の水に1分間浸漬して処理前後の画像濃度の変化をマクベス濃度計で測定し、下記の式により耐水性（退色率％）を求めた。表3において、○印は3種類の印字用紙のいずれにおいても耐水性（退色率％）が10％未満である場合を、△印は10％以上30％未満の場合を、また×印は30％以上である場合を示している。

$$\text{退色率}(\%) = [1 - (\text{処理後の画像濃度} / \text{処理前の画像濃度})] \times 100$$

3) 画像の耐光性

印字画像サンプルをキセノンフィードメーターによりブラックパネル温度63度で3時間照射して処理前後の画像濃度の変化をマクベス濃度計で測定し、下記の式により耐光性（退色率％）を求めた。表3において、○印は3種類の印字用紙のいずれにおいても耐光性（退色率％）が5％未満である場合を、△印は5％以上30％未満の場合を、また×印は30％以上である場合を示している。

$$\text{退色率}(\%) = [1 - (\text{処理後の画像濃度} / \text{処理前の画像濃度})] \times 100$$

4) 画像の乾燥性

印字後の画像に一定条件で濾紙を押しつけ記録用インクが濾紙に転写しなくなるまでの時間を測定した。表3に*

22

* おいて、3種類の印字用紙のいずれにおいても10秒以内で乾燥した場合を○印とし、それ以上の時間を要した場合を×印として示した。

5) 保存安定性

各記録用インクをポリエチレン容器に入れ、-20℃、5℃、20℃、70℃のそれぞれの条件下で3カ月保存し、保存後の表面張力、粘度、及び沈殿物析出の有無を調べた。表3において、どの条件で保存しても、物性等の変化がない場合を○印、沈殿はないが物性変化が大きい場合を△印、沈殿の析出が認められる場合を×印として示した。

6) 印字休止時信頼性

ノズル径30μm、128dpiのノズルを有するPZTで駆動するヘッドを備えたインクジェットプリンターを使用し、動作中にキャップ、クリーニング等が行われないでどれだけ印字休止しても復帰できるかを調べ、どれだけの時間で噴射方向がずれるか、あるいは吐出液滴の重量が変化するかでその信頼性を評価した。表3において、600秒の印字休止で特に問題のない場合を○印、600秒の印字休止で液滴重量の変化が小さく、噴射方向のずれが小さい場合を△印、600秒以内の印字休止で顕著な目詰まりが発生した場合を×印として示した。

【0048】

【表3】

	画像の 鮮明性	画像の 耐水性	画像の 耐光性	画像の 乾燥性	インク 保存性	吐出 信頼性	OHP 適性
実施例 1	○	○	○	○	○	○	○
実施例 2	○	○	○	○	○	○	○
実施例 3	○	○	○	○	○	○	○
実施例 4	○	○	○	○	○	○	○
実施例 5	○	○	○	○	○	○	○
比較例 1	△(劣)	×	×	○	○	○	△
比較例 2	△(劣)	×	○	○	△	○	△
比較例 3	△(劣)	×	×	○	○	○	△
比較例 4	△(劣)	×	×	○	△	○	△
比較例 5	○	○	○	○	×	△	×

【0049】表3から明らかなように、実施例により得られた記録用インクを用いた場合には、色調に優れ色再現性が良好で、滲みがなく濃度の高い鮮明な画像であり、且つ耐水性および耐光性に優れた画像をいずれの印字用紙を用いた場合にも得ることができ、また画像の乾燥性にも優れている。さらに、実施例により得られた記録用インクは、保存安定性に優れており、長期間の保存後においても、また印字休止後においても、吐出信頼性の高いインクジェット記録を行うことができる。

【0050】これに対し、比較例により得られた記録用インクは、これらのいずれかが満足されないものであ

た。すなわち、比較例1により得られた記録用インクでは滲みの発生により画像の鮮明性に劣り、また画像の耐水性および耐光性が悪く、比較例2により得られた記録用インクでは画像の鮮明性に劣り、画像の耐水性が悪く、また記録用インクの保存安定性に劣るものであった。比較例3により得られた記録用インクでは画像の鮮明性に劣り、画像の耐水性および耐光性が悪く、比較例4により得られた記録用インクでは画像の鮮明性に劣り、画像の耐水性および耐光性が悪く、また記録用インクの保存安定性に劣るものであった。また、比較例5により得られた記録用インクは保存安定性が悪く、また吐

(13)

23

出信頼性に劣っているものであった。さらに、実施例により得られた記録用インクを用いた場合には、OHP適性が良好であったが、比較例により得られた記録用インクを用いた場合には、OHP適性に劣るものであった。

【0051】

【発明の効果】本発明によれば、色調に優れ色再現性が良好で画像にじみも少ない鮮明な画像を形成することができ、且つ画像の耐水性および耐光性に優れた記録用インクを得ることができる。特に、ブルー、グリーン、レッドなどの2次色の色再現性に優れ、またオーバーヘッドプロジェクター用透明シートに透明性の優れた画像を形成することができる記録用インクを得ることができる。また、本発明によれば、特に着色剤の分散安定性が

24

良好であり、保存安定性に優れ、長期間の保存後や印字休止後においても、インクジェット記録における吐出信頼性の高い記録用インクを得ることができる。更に、本発明によれば、記録用インクの普通紙に対する浸透性が高く、形成された画像の乾燥性に優れ、且つ画像の滲みが防止され鮮明な画像を形成することができる記録用インクを得ることができる。また、本発明によれば、色再現性に優れたマゼンタ色の記録用インクおよびシアン色の記録用インクを得ることができる。さらに、本発明の

10

記録用インクを用いるインクジェット記録方法により、耐水性および耐光性に優れ、色再現性が良好で鮮明性に優れた画像を高解像度で形成することができる。

フロントページの続き

(72) 発明者 小西 昭子
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
(72) 発明者 望月 博孝
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 小谷野 正行
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
(72) 発明者 山田 郁子
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
(72) 発明者 露木 孝範
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内